



(51) 国際特許分類6 H01M 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO00/17949  (43) 国際公開日 2000年3月30日(30.03.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05093</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月17日(17.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/282087 1998年9月18日(18.09.98) JP 特願平11/50471 1999年2月26日(26.02.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) キャノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 川上総一郎(KAWAKAMI, Soichiro)[JP/JP] 浅尾昌也(ASAO, Masaya)[JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 荻上豊規(OGIUE, Toyonori) 〒102 東京都千代田区麹町3-12-11 麹町田村ビル2F Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR NEGATIVE POLE OF LITHIUM SECONDARY CELL, ELECTRODE STRUCTURE USING SAID ELECTRODE MATERIAL, LITHIUM SECONDARY CELL USING SAID ELECTRODE STRUCTURE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID ELECTRODE STRUCTURE AND SAID LITHIUM SECONDARY CELL</p> <p>(54) 発明の名称 リチウム二次電池の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、該電極構造体を用いたリチウム二次電池、及び該電極構造体及び該リチウム二次電池の製造方法</p> <div data-bbox="451 1371 1179 1680"> </div> <p>(57) Abstract An electrode material for a negative pole of a lithium secondary battery containing particles which comprises and amorphous <math>M \cdot A \cdot X</math> alloy having a substantially non-stoichiometric composition, wherein M represents at least one element selected from the group consisting of Si, Ge, and Mg, A represents at least one element selected from the transition metal elements, X is an optional component and represents at least one element selected from the group consisting of O, F, N, Ba, Sr, Ca, La, Ce, C, P, S, Se, Te, B, Bi, Sb, Al, In, and Zn, and the content of the component M <math>[M/(M+A+X)]</math> is 20 to 80 atomic %. An electrode structure for a lithium secondary cell composed of the aforementioned electrode material for a negative electrode and a collector comprising a material which forms no alloy with lithium in an electrochemical reaction. A lithium secondary cell having a negative pole comprising the electrode structure.</p>		

(57)要約

実質的に非化学量論比組成の非晶質 $M \cdot A \cdot X$ 合金からなる粒子を含むリチウム二次電池の負極用電極材。[該式 $M \cdot A \cdot X$ について、 $M$ は、 $Si$ 、 $Ge$ 、及び  $Mg$  から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $A$ は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $X$ は、 $O$ 、 $F$ 、 $N$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Ca$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $Te$ 、 $B$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Al$ 、 $In$ 、及び  $Zn$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、 $X$ は、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質 $M \cdot A \cdot X$ 合金の構成要素 $M$ の含量は、 $M / (M + A + X) = 20 \sim 80$  原子% である。]

前記負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とで構成されたりチウム二次電池用電極構造体。  
前記電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク		韓国				

## 明 細 書

リチウム二次電池の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、  
該電極構造体を用いたリチウム二次電池、及び該電極構造体  
5 及び該リチウム二次電池の製造方法

### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明は、リチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池  
10 （以下、単にリチウム二次電池と云う）の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、該電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池、及び前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法に関する。より詳細には、本発明は特定の非晶質合金からなる電極材で構成された高容量でサイクル寿命の長い、リチウム二次電池用の電極構造体、及び該電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池に関する。本発明は、前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法  
15 を包含する。

#### 従来技術

最近、大気中に含まれる $\text{CO}_2$ ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、その際化石燃料などの燃焼により発生する $\text{CO}_2$ ガスを多量に排出するため、新たな火力発電所の建設は難しくな  
20 っている。こうしたことから、火力発電所などの発電施設にて作られた電力をより有効に利用する一つの対策として、一般家庭を含めた電力を消費する場所に二次電池を設置し、余剰電力である夜間電力を該二次電池に蓄え、該二次電池に蓄えた電力を電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、所謂ロードレベリングが提案されている。

また、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、炭化水素などを含む大気汚染に係わる物質を排出

しないという特徴とを有する電気自動車において使用される二次電池について、高性能にして高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。この他、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源については、小型にして軽量であり且つ高性能な二次電池の開発が急務になっている。

このような小型にして軽量であり且つ高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極活性物質に用い、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極活性物質に用いたロッキングチェアー型の所謂“リチウムイオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。しかしながら、このようにカーボン材料（グラファイト）で構成された負極を有するリチウムイオン電池は、該負極は理論的には炭素原子当たり最大  $1/6$  のリチウム原子しかインターカレートできないので、以下に述べるような問題がある。即ち、充電時に、該リチウムイオン電池のカーボン材料（グラファイト）からなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合或いは高電流密度の条件で充電した場合には、該負極の表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰返しで負極と正極との間に内部短絡が生ずる可能性がある。依って、負極をカーボン材料（グラファイト）で構成するリチウムイオン電池では、十分なサイクル寿命を達成することは極めて難しい。こうしたことから、斯かるリチウムイオン電池の構成では、金属リチウムを負極活性物質に使用した場合のリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池を実現することは極めて難しい。

ところで、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化

に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短い  
ためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、前記  
負極の金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応  
して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が  
5 集中する箇所があり、これらのことが原因で充放電の繰り返しによっ  
てリチウムがデンドライト状に成長し、負極と正極の間に内部短絡を  
引き起こし、それが故に寿命に至るものと考えられている。

また、上述したようにリチウムのデンドライトが成長して負極と正  
極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部にお  
10 いて短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱  
により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることが  
ある。いずれにしても、リチウムのデンドライトの成長により、短絡  
による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

上述した金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点、即ち、該負  
15 極の金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑える  
ために、該負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金  
を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム  
合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル  
円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命を充分長くできない  
20 こと、金属リチウムを負極に用いた二次電池に匹敵するエネルギー密  
度は充分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至  
っていないのが現状である。

上記提案の他、充電時にリチウムと合金を形成するアルミニウム、  
カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等の金属、  
25 これら金属からなる合金、或いはこれら金属とリチウムの合金を負極  
に用いた二次電池が、特開平 8-64239 号公報、特開平 3-62  
464 号公報、特開平 2-12768 号公報、特開昭 62-1133  
66 号公報、特開昭 62-15761 号公報、特開昭 62-9386  
6 号公報、及び特開昭 54-78434 号公報に開示されている。し

かし、これらの公報には、前記負極を二次電池に使用することの記載はあるものの、該負極の具体的形状について開示するところはない。ところで、上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材として二次電池（リチウムを負極活物質とした二次電池）の負極として用いた場合、該負極の電極材料層における電池反応に寄与する部分の比表面積が小さく、そのため大電流で所望の充放電を効率的に行うのは困難である。

更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、該負極について、充電時にリチウムとの合金化による体積膨張が起こり、そして放電時に該膨張した体積の収縮が起こるところ、この体積変化が大きく、これにより該負極は歪みを受けてそこに亀裂が生じることがある。該負極がこのような状態になった状態で、充放電サイクルを繰り返すと該負極に微粉化が起こり、該負極のインピーダンスが上昇し、電池サイクル寿命を短くしてしまう。こうしたことから、前記二次電池は実用化には至っていないのが実状である。

この他、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES の EXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P 69~72) [以下、単に「文献」と略称する]には、直径 0.07 mm の銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい (200~400 nm) 層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く (約 3  $\mu$ m) した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると旨記載されている。

また前記文献には、0.25 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で、1.7 Li/Sn (スズ 1 原子当たり 1.7 個の Li と合金化する) まで充電し、0.9 V vs Li/Li<sup>+</sup> までの放電を繰り返した評価において、直径 1.0 mm の銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ (粒径) が 2000~4000 nm の電極に対して、200~400 nm のスズ粒子の電極が約 4 倍、Sn<sub>0.91</sub>Ag<sub>0.09</sub> 合金電極が

約 9 倍、 $\text{Sn}_{0.72}\text{Sb}_{0.28}$  合金電極が約 1.1 倍寿命が向上する旨記載されている。

しかし、上記文献に記載の評価結果は、対極にリチウムを用いた場合のものであって、実際の電池形態についてのものではない。また、  
5 上述したようなサイズの粒子からなる電極は、直径 0.07 mm の銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。更に、上述したように、直径 1.0 mm といった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合、粒子サイズ（粒径）が 2000 ~ 4000 nm である層が形成されることが理解  
10 されるが、この場合電池としての寿命は著しく低下する。

更に、特開平 5-190171 号公報、特開平 5-47381 号公報、特開昭 63-114057 号公報、及び特開昭 63-13264 号公報には、各種リチウム合金を負極に使用したリチウム二次電池が開示されていて、これらの二次電池は、デンドライトの析出を抑制し  
15 充電効率を高めサイクル寿命を向上させたものである旨記載されている。また、特開平 5-234585 号公報には、リチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を一様に付着させたものからなる負極を有するリチウム二次電池が開示されていて、該二次電池は、デンドライトの析出を抑制し充電効率を高めサイクル寿命を向上  
20 させたものである旨記載されている。しかし、これらの公報に記載された負極は、いずれも、リチウム二次電池のサイクル寿命を飛躍的に伸ばす決定的なものたり得ないものである。

特開昭 63-13267 号公報には、板状のアルミニウム合金を主な例とした非晶質金属とリチウムとを電気化学的に合金化したリチウム合金を負極に用いたリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は充放電特性の優れたものである旨記載されている。しかしながら、当該公報に記載された技術内容からでは、高容量で且つ実用領域のサイクル寿命のリチウム二次電池の実現は困難である。

特開平 10-223221 号公報には、Al, Ge, Pb, Si, Sn, 及び Zn

の中から選ばれる元素の低結晶または非晶質の金属間化合物を負極に用いたリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は高容量でサイクル特性に優れたものである旨記載されている。しかしながら、実際には、こうした金属間化合物の低結晶化または非晶質化は極めて難しい。こうしたことから、当該公報に記載された技術内容からでは、  
5 高容量で且つ長サイクル寿命のリチウム二次電池の実現は困難である。

以上述べたように、リチウム二次電池（リチウムの酸化還元反応を利用する二次電池）では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が解決すべき大きな課題となっている。

#### 10 発明の要約

本発明は、リチウム二次電池についての上述した従来技術の状況に鑑みてなされたものである。

本発明の目的は、非晶質合金からなり、優れた特性を有する、リチウム二次電池（即ち、リチウムの酸化還元反応を利用する二次電池）  
15 の負極の構成材料として好適な負極用電極材を提供することにある。

本発明の別の目的は、前記電極材で構成された、高容量でサイクル寿命の長い、リチウム二次電池の負極用の電極構造体を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記電極構造体からなる負極を有し、サイクル寿命が長く且つ高エネルギー密度であるリチウム二次電池を提供することにある。  
20

本発明の他の目的は、前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法を提供することにある。

本発明により提供されるリチウム二次電池の負極用の電極材（負極用電極材）は、具体的には、実質的に非化学量論比組成の非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子を含有することを特徴とするものである。該式  $M \cdot A \cdot X$  について、 $M$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Mg$  から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $A$  は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $X$  は、 $O$ 、 $F$ 、 $N$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Ca$ 、 $La$ 、  
25



Ce、C、P、B、S、Se、Te、Bi、Sb、Al、In、及びZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質M・A・X合金の構成要素Mの含量は、全構成元素M、A、及びXの各元素（原子）の原子数において、  
5  $M/(M+A+X) = 20 \sim 80$  原子%である。該電極材は、優れた特性を有し、リチウム二次電池の負極の構成材料（即ち、負極活性物質）として極めて好適なものである。

本発明により提供されるリチウム二次電池の負極用の電極構造体は、具体的には、前記非晶質M・A・X合金からなる粒子を含有する負極  
10 用電極材で構成されたことを特徴とするものである。該電極構造体は、高容量でサイクル寿命が長く、リチウム二次電池の負極としての使用に極めて好適なものである。即ち、該電極構造体をリチウム二次電池の負極としての使用する場合、従来技術の二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと膨張して集電能が低下し充放電サイクル  
15 寿命が伸びないという問題が望ましく解決される。

本発明により提供されるリチウム二次電池は、具体的には、負極、正極及び電解質を具備したリチウムの酸化還元反応を利用する二次電池において、前記負極が上記負極用の電極構造体からなるものであることを特徴とするものである。該リチウム二次電池は、サイクル寿  
20 命が長く、放電曲線がなだらかで、高容量にして高エネルギー密度のものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す断面図である。

25 図2は、本発明の二次電池構成の一例を模式的に示す略断面図である。

図3は、単層式偏平型電池の構造を模式的に示す略断面図である。

図4は、スパイラル式円筒型電池の構造を模式的に示す略断面図である。

図 5 は、後述する参考例 1 におけるガスアトマイズ法にて調製した合金粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 6 は、後述する実施例 1 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

5 図 7 は、後述する実施例 2 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 8 は、後述する実施例 3 の遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

10 図 9 は、後述する実施例 4 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 1 0 は、後述する実施例 5 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 1 1 は、後述する実施例 6 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

15 図 1 2 は、後述する実施例 7 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 1 3 は、後述する実施例 8 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

20 図 1 4 は、後述する実施例 9 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

図 1 5 は、後述する実施例 1 2 における遊星ボールミル処理を施した後の金属粉末の X R D 回折チャートを示す図である。

#### 発明及びその好ましい態様の説明

本発明者らは、電気化学反応におけるリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池についての上述した課題を解決すべく、該リチウム二次電池の負極の構成材料に着目して、該負極の構成材料として使用できる今迄に使用されたことのない幾多の合金を用意し、それら合金について各種の実験を介して検討を行った。その結果、電気化学反応におけるリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次

電池について、その負極に、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、実質的に非化学量論比組成の非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子を含有するものからなる材料（即ち、電極材）で構成した電極構造体を使用する場合、これまでにはない、高容量で且つ長

5 寿命のリチウム二次電池を達成できることが判った。本発明は、この判明した事実に基づくものである。尚、前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の式  $M \cdot A \cdot X$  について、 $M$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Mg$  から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $A$  は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $X$  は、 $O$ 、 $F$ 、 $N$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Ca$ 、 $La$ 、

10  $Ce$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $B$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $Te$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Al$ 、 $In$ 、及び  $Zn$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、 $X$  は、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の構成元素  $M$  の含量は、全構成元素  $M$ 、 $A$ 、及び  $X$  の各元素（原子）の原子数において、 $M / (M + A + X) = 20 \sim 80$  原子%である。また、本発明における上記

15 「非化学量論比組成の非晶質合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない非晶質合金を意味する。当該「非化学量論比組成の非晶質合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している金属間化合物とは、相違するものである。より具体的には、本発明における「非晶質合金」の元素組成は、既に周知となっている金属間化合物（規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造をとる）の元素組成、即ち二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している所定の構造式で表される組成（化学量論組成）とは異なるものである。このように本発明における「非晶質合金」は、前記化学量論組成とは異なる組成のものであるので、本発明における「非晶

20 質合金」を「非化学量論比組成の非晶質合金」と呼称する。

上述したように、本発明は、実質的に非化学量論比組成の非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子を含有するものからなる電極材を提供する。該電極材は、優れた特性を有し、リチウム二次電池の負極の構成材料（即ち、負極活性物質）として極めて好適なものである。以下、該電

極材を負極用電極材と呼ぶこととする。

また、本発明は、前記負極用電極材で構成された、リチウム二次電池の負極用の電極構造体を提供する。該電極構造体は、高容量でサイクル寿命が長く、リチウム二次電池の負極としての使用に極めて好適なものである。即ち、該電極構造体をリチウム二次電池の負極として  
5 の使用する場合、従来技術の二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題が望ましく解決される。

更に本発明は、前記電極構造体を使用したリチウム二次電池を提供  
10 する。具体的には、該リチウム二次電池は、負極、正極及び電解質を具備したりチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池であって、前記負極が上記負極用の電極構造体からなるものであることを特徴とする。本発明により提供される該リチウム二次電池は、サイクル寿命が長く、放電曲線がなだらかで、高容量にして高エネルギー密度  
15 のものである。

上記非晶質M・A・X合金におけるAで示される遷移金属元素としては、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta及びWが挙げられる。前記Aで示される遷移金属元素  
20 は、これらの元素の中の1種又はそれ以上であることができる。

本発明における非晶質M・A・X合金の好ましい具体例は、以下に示すものである。

(1) . 上記Mの元素がシリコン(Si)であり、上記Aの遷移金属元素がCo, Ni, Fe, Cu, Mo, Cr, Ag, Zr, Ti, Nb, Y, 及び  
25 Mn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である組成の非晶質合金の好ましい具体例は、Si-Co 非晶質合金, Si-Ni 非晶質合金, Si-Fe 非晶質合金, Si-Cu 非晶質合金, Si-Mo 非晶質合金, Si-Cr 非晶質合金, Si-Ag 非晶質合金, Si-Zr 非晶質合金, Si-Ti 非晶質合金, Si-Nb 非晶質合金, Si-Y 非晶質合金, Si-Co

-Ni 非晶質合金, Si-Co-Cu 非晶質合金, Si-Co-Fe 非晶質合金,  
Si-Co-Ag 非晶質合金, Si-Ni-Fe 非晶質合金, Si-Ni-Cu 非  
晶質合金, Si-Ni-Ag 非晶質合金, Si-Ni-Mo 非晶質合金, Si  
-Ni-Nb 非晶質合金, Si-Cu-Fe 非晶質合金, Si-Co-Fe-Ni  
5 -Cr 非晶質合金, Si-Co-Fe-Ni-Cr-Mn 非晶質合金, Si-Co  
-Cu-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 合  
金, Si-Zr-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Zr-Cu-Fe-Ni-Cr  
-Mn 非晶質合金, Si-Mo-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Mo-Cu  
-Fe-Ni-Cr-Mn 非晶質合金, Si-Ti-Fe-Ni-Cr 非晶質合金,  
10 及び Si-Ti-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 非晶質合金である。

(2). 上記(1)に記載の組成に上記Xで示される元素である C,  
La, Ca, Zn, Al, P, 及び B からなる群から選ばれる1種の元素  
を加えた組成の非晶質合金の好ましい具体例は, Si-Co-C 非晶質  
合金, Si-Ni-C 非晶質合金, Si-Fe-C 非晶質合金, Si-Cu  
15 -C 非晶質合金, Si-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Si-Co-Fe-  
Ni-Cr-C 非晶質合金, Si-Cu-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Si  
-Co-Fe-Ni-Cr-Mn-C 非晶質合金, Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr  
-C 非晶質合金, Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C 非晶質合金,  
Si-Co-La 非晶質合金, Si-Ni-La 非晶質合金, Si-Fe-La 非  
20 晶質合金, Si-Cu-La 非晶質合金, Si-Co-La-Fe-Ni-Cr 非  
晶質合金, Si-Cu-La-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-La-Fe-  
Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-Ca 非晶質合金, Si-Ni-Ca 非晶質  
合金, Si-Fe-Ca 非晶質合金, Si-Cu-Ca 非晶質合金, Si-Co  
-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質  
25 合金, Si-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-Zn 非晶質合金,  
Si-Ni-Zn 非晶質合金, Si-Fe-Zn 非晶質合金, Si-Cu-Zn 非  
晶質合金, Si-Co-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-Zn-  
Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-  
Co-Al 非晶質合金, Si-Ni-Al 非晶質合金, Si-Fe-Al 非晶質

合金, Si-Cu-Al 非晶質合金, Si-Co-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-P 非晶質合金, Si-Ni-P 非晶質合金, Si-Fe-P 非晶質合金, Si-Cu-P 非晶質合金, Si-Co-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-B 非晶質合金, Si-Ni-B 非晶質合金, Si-Fe-B 非晶質合金, Si-Cu-B 非晶質合金, Si-Co-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, 及び Si-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金である。

10 (3). 上記(1)に記載の組成にマグネシウム元素(Mg)又はゲルマニウム元素(Ge)を加えた組成の非晶質合金の好ましい具体例は、Si-Co-Mg 非晶質合金, Si-Ni-Mg 非晶質合金, Si-Fe-Mg 非晶質合金, Si-Cu-Mg 非晶質合金, Si-Co-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Co-Ge 非晶質合金, Si-Ni-Ge 非晶質合金, Si-Fe-Ge 非晶質合金, Si-Cu-Ge 非晶質合金, Si-Co-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Cu-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Co 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Ni 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Fe 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Cu 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Co-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Si-Ge-Mg-Cu-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, 及び Si-Ge-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金である。

25 これらの他、上記(1)及び(2)に示した合金組成のシリコン元素(Si)をゲルマニウム元素(Ge)又はマグネシウム元素(Mg)で置換した非晶質合金も好ましく使用できる。

前記非晶質相を有する合金粒子は、粉末化しており、該粉末状態での合金粒子の平均粒径は、0.5ミクロン乃至20ミクロンの範囲であることが好ましい。該合金粒子の平均粒径は、0.5ミクロン乃至10ミクロンの範囲であることがより好ましい。

前記合金粒子粉末の比表面積は、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることが好ましい。前記合金粒子粉末の比表面積は、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることがより好ましい。

また、前記合金粒子の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさは、 $500 \text{ \AA}$  以下であるのが好ましい。前記合金粒子の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさは、より好ましくは  $200 \text{ \AA}$  以下であり、更に好ましくは  $100 \text{ \AA}$  以下である。

前記合金粒子は、少量元素として、酸素元素 (O)、若しくはフッ素元素 (F)、又は酸素元素及びフッ素元素の両者を含有することができる。この場合、該酸素元素、該フッ素元素、又はこれら二つの元素の合金中での含有割合は、好ましくは 0.05 重量%乃至 5 重量%の範囲であり、より好ましくは、0.1 重量%乃至 3 重量%の範囲である。これにより前記合金粒子の酸化が抑えられる効果がある。

更に、前記合金粒子は、上述した元素 X の含有がない場合でも、少量元素として、炭素元素 (C) を含有することができる。この場合、該炭素元素の合金中での含有割合は、好ましくは 0.05 重量%乃至 5 重量%の範囲であり、より好ましくは 0.1 重量%乃至 3 重量%の範囲である。

この他、前記合金粒子は、リチウム元素 (Li) を 3 重量%乃至 30 重量%の範囲の量含有することができ。

以下に、本発明を図を用いて詳述する。

#### 〔電極構造体〕

図 1 (図 1 (a) 及び図 1 (b)) は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有する粉末状合金粒子 (以下、これを「非晶質相を有する粉末状合金粒子」と云う) を用いた電極構造体 102 の断面を模式的に示す概念図である。

図 1 (a) は、集電体 100 上に、前記非晶質相を有する粉末状合金粒子を用いた電極材料層 101 が設けられた電極構造体 102 を示す。

図 1 (b) は、前記非晶質相を有する粉末状合金粒子を用いた電極材料層 101 及びこれを用いた電極構造体 102 が、電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有する粉末状合金粒子金属 103 と導電補助材 104 と結着剤 105 から構成されていることを示している。尚、図 1 (b) では、集電体 100 の片面のみに電極材料層 101 が設けられているが、電池の形態によっては該電極材料層は、集電体 100 の両面に設けることができる。

上述したように、負極が本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する粉末状合金粒子から形成されていることで、合金粒子間に  
10 間隙（空間）ができ、充電時の粉末状合金粒子の膨張が許容できる空間が確保されるため、電極の破壊が抑制される。更に、この粉末状合金粒子が、非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に堆積膨張が低減できる。そのため、上述したように本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する粉末状合金粒子をリチウム二次電池の  
15 負極に用いた場合、充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。尚、負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する板状の金属から成っていた場合、充電時の負極の膨張は大きく、充電と放電のくり返しにより、クラックが起き、負極の破壊  
20 が起こり、長寿命の二次電池を達成することはできない。

以下、電極構造体 102 の作製方法の一例について説明する。

(1) 図 1 (a) に示す電極構造体 102 は、本発明のリチウムと合金化する非晶質相を有する粉末状合金粒子から成る電極材料層 101 を、該非晶質相を有する粉末状合金粒子を、プレス成形法などの成形法を用いて、直接、集電体 100 上に形成することにより作製できる。  
25

(2) 図 1 (b) に示す電極構造体 102 は、本発明のリチウムと合金化する非晶質相を有する粉末状合金 103、導電補助材 104、結着剤 105 を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを



調製し、このペーストを集電体 100 上に塗布し、乾燥して、電極材料層 101 を集電体 100 上に形成することにより作製できる。この場合、必要に応じて、ロールプレス等で形成する電極材料層 101 厚み又は密度を調整することができる。

5   〔集電体 100〕

集電体 100 は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給し、また放電時に発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体 100 を二次電池の負極に適用する場合、集電体 100 の構成材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材料  
10   を用いるのが望ましい。該材料の好ましい例としては、電気化学反応でリチウムと合金化しない金属材料が挙げられる。そうした金属材料の具体例は、銅、ニッケル、鉄、チタン等の金属、及びこれら金属の合金、例えば、ステンレススチール等である。集電体 100 は、これら金属材料の中の種類又はそれ以上で構成することができる。集  
15   電体 100 の形状は、板状であるのが望ましい。この場合の「板状」とは、厚みについては実用の範囲ものであればよく、厚み約 100  $\mu$ m 程度若しくはそれ以下の所謂一般に“箔”と称される形態も包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用すること  
20   もできる。

〔電極材料層〕

電極材料層 101 は、上述したように本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質相を有する粉末状合金粒子からなる層である。電極材料層 101 は、前記粉末状合金粒子のみで構成された  
25   層であっても、該粉末状合金粒子と導電補助材や結着剤としての有機高分子材などが複合化された層であってもよい。前記粉末状合金粒子を電極材料層の主たる構成材料とすることで、該電極材料層をリチウム二次電池の負極に使用した場合、電極材料層の充電時の膨張及び充放電のくり返しにより発生するクラックが抑制される。

前記複合化された層は、前記粉末状合金粒子に、適宜、導電補助材、結着剤を加え混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、上記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることが好ましい。上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材（即ち、前記粉末状合金）と導電補助材と結着剤を、或いは結着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

前記非晶質相を有する粉末状合金の調製方法としては、ボールミル、特に遊星ボールミル、振動ミル等を用いた機械的粉碎混合により直接粉末状非晶質合金を調製する方法（メカニカルアロイング法）、不活性ガス噴霧法や遠心噴霧法などの液体急冷法などを用いた方法で非晶質合金を調製した後に機械的粉碎装置で粉碎し非晶質化を促進して粉末状非晶質合金を調製する方法が挙げられる。

非晶質合金粒子の調製法として、上記機械的粉碎混合による調製方法は、平均粒径20ミクロン以下、処理条件によっては5ミクロン以下の粒子径のものを簡便に調製できる点でより好ましい。特に、遊星ボールミルや振動ミル等の機械的粉碎装置を用いた合金化法は、非化学論量比組成の非晶質合金粒子を調製する上で好ましいものである。

上記機械的粉碎混合の処理雰囲気としては、アルゴンガスや窒素ガスに代表される不活性ガス雰囲気が好ましい。上記粉碎混合装置への生成物の付着を抑えるためにアルコール類を処理時に添加することもできる。この場合、添加するアルコールの量としては、1重量%乃至10重量%の範囲が好ましく、より好ましくは、1重量%乃至5重量%の範囲である。

上記機械的粉碎混合装置の代表例である、ボールミルを使用した機械粉碎混合による非晶質相を有する粉末状合金粒子の調製では、ポット（容器）及びボールの材質、ボールの大きさ（直径）と数量、原料の量、粉碎混合速度、などの最適化が重要である。前記ポット及びボ

ールの材質としては、高硬度にして高密度であり、熱伝導性が高いことが必要である。そうした材質の好適な例としては、ステンレススチール、クロム鋼、窒化ケイ素などが挙げられる。前記ボールの大きさについては、取り扱いが容易な範囲で小さいものが好ましい。上記各種のパラメーターが与える影響に関しては、ボールの運動量が合金化のために必要なエネルギーを与え、ボールとポット（容器）内壁の熱伝導と放熱速度が非晶質化に必要な冷却速度を与えられとされる。

前記非晶質合金粒子の原料としては、上述の式  $M \cdot A \cdot X$  中の元素  $M$  の粉末と元素  $A$  の粉末とからなる粉末混合物、または該式中の元素  $M$  の粉末と元素  $A$  の粉末と元素  $X$  の粉末とからなる粉末混合物を用いるのが好ましい。

結着剤としては、有機高分子材料が好ましく、電池の電解液に安定な有機高分子化合物が適している。該有機高分子化合物としては、水溶性有機高分子化合物又は非水溶性有機高分子化合物を用いることができる。

前記水溶性有機高分子化合物の好ましい具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぶん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリ  $N$ -ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、ポリビニルアセテート等が挙げられる。

上記非水溶性有機高分子化合物の好ましい具体例としては、ポリビニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマー、3フッ化塩化エチレンポリマ

一等のフッ素含有ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー；シリコン樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリビニルブチラール等が挙げられる。

上記結着剤の電極材料層中の占める割合は、充電時により多くの活性物質を保持するために、1重量%乃至20重量%の範囲とすることが好ましく、2重量%乃至10重量%の範囲とすることがより好ましい。

また、上記非晶質合金粒子の上記結着剤中への含有量としては、80重量%乃至99重量%の範囲とするのが好ましい。

上記導電補助材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の非晶質炭素材、黒鉛構造炭素等の炭素材、或いはニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム等の金属材料を用いることができる。当該導電補助材としては、例えば、前記炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の全構成材料の0乃至20重量%の範囲で配合して用いる。該導電補助材の形状は、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、或いは針状であるのが好ましい。より好ましくは、これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

#### 〔非晶質合金〕

電気化学反応でリチウムとの合金を形成する合金粒子が、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さい。そのため、上述した本発明の非晶質相を有する粉末状合金粒子をリチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰返しによっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

上記合金粒子が非晶質相を含むものであるか若しくは非晶質のものであるかは、以下の分析方法により確認することができる。

X線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本来、結晶質のピークはシャープに出るのに対し、非晶質相を含有するとピークの半価幅が広がりブロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。また、X線回折分析の結果から計算される、或る原子からどれだけ隔たった点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きい離れた長距離での密度は小さくなる。

電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズリングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

更に、示差走査熱量測定 D S C ( differential scanning calorimeter ) 分析では、非晶質相を有した合金粉の加熱 (例えば、200℃乃至600℃程度の範囲) で結晶化による発熱ピークが観測される。

上述したように、本発明において使用する非晶質相を有する合金としては、上述した2元素系非晶質合金及び3元素系非晶質合金の他に、上述した4種類以上の元素を含有した多元素系非晶質合金であってもよい。

本発明における非化学量論比組成の非晶質M・A・X合金のついで、  
の式M・A・Xに係わる上述の説明では、該非晶質合金の構成元素M、A及びBは、 $M / (M + A + X) = 20 \sim 80$  原子%の関係となっているが、特に、 $M / (M + A + X) = 30 \sim 70$  原子% の関係であるのがより好ましい。

本発明では、合金を構成する金属結合半径、 或いは v a n d e r W a a l s 半径等から計算される原子のサイズが好ましくは 10 %、より好ましくは 12 % 又はそれ以上異なる元素を 2 種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。更に、3 元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こり易くなる。

本発明における好ましい具体例では、原子サイズの小さな C, P, B の元素の他にも O, N の原子サイズの小さな元素を含有させることによって上記金属元素間の隙間を減少させ、さらに原子の拡散を容易でなくすることができ、これによって、非晶質状態がより安定になり、非晶質化をより容易に起こり易くすることができる。

特に、本発明では、上述した合金の調製を酸素雰囲気下で行うことにより該合金中に酸素を含有させることによって、その非晶質化を容易に為すことができる。この場合、酸素含有量が 5 重量%を超える量になると、得られた非晶質合金をリチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後、リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり、負極材料として適さなくなる場合がある。

また、本発明では、前記式中の構成元素 M の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面での剥がれを抑制することがさらに可能になる。

更に、本発明では、前記非晶質合金は、Li 元素を 3 重量%以上及び 30 % 以下含有することが好ましく、特に、5 重量%以上及び 10 重量%以下含有することがより好ましい。該合金が、Li 元素を含有することによって、それを負極に用いたりリチウム二次電池を作製した

場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。

Li 元素を非晶質合金中に含有させるには、Li-Al 合金等の Li-含有合金の調製時または調整後に添加含有させることができる。

また、本発明では、前記式の成分 X のうちの N の他に、S、Se 及び Te からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素を含有させることで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。上記 Li と N、S、Se または Te との前記合金への添加は、合金の調製時又は調製後に、チ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムを混合することによって為すことができる。

ところで、非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープな X 線回折チャートのピークは、ピークの半値幅が広がり、よりブロードとなる。

本発明では、Cu K $\alpha$  線の X 線回折  $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅は、好ましくは  $0.2^\circ$  以上、より好ましくは  $0.5^\circ$  以上、特に好ましくは  $1.0^\circ$  以上とするのがよい。

また、本発明の合金の Cu K $\alpha$  線の X 線回折  $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅は、 $0.5^\circ$  以上で、好ましくは、 $1.0^\circ$  以上とするのがよい。

特に、金属シリコン、若しくはシリコン-リチウム合金をリチウム電池の負極に用いた場合、スズ 1 原子当たり最大 4.4 のリチウム原子を取り込ますことが知られており、単位重量あたりの理論容量は、 $2010 \text{ Ah/kg}$  であり、グラファイトの  $372 \text{ Ah/kg}$  よりも、2 倍以上理論的に高容量化できるが、二次電池にした場合の充放電サイクル寿命が短いことから実用化されていない。しかしながら、本発明での一例としての Si の非晶質相を有する合金粒子を用いることで、このような理論的に高い容量を実用でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電特性などの他の性能についても共に向上させることができる。

## 〔非晶質相を有する合金粒子〕

上述したように電極構造体の電極材料層の主構成材料としての非晶質相を有する合金粒子の平均粒径を、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 乃至 $20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の前記合金粒子からなる電極材料層を板状の集電体上に良好に形成することができる。

5 さらに平均粒径を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上及び $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

## 〔結晶子の大きさ〕

非晶質相を含む粉末状合金粒子の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での結晶子の大きさを、好ましくは $500\text{ }\text{\AA}$ （オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは $200\text{ }\text{\AA}$ 以下の範囲に、更に好ましくは $100\text{ }\text{\AA}$ 以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものをを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる。また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

10 15

尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源に $\text{CuK}\alpha$ を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

20 
$$L_c = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

$L_c$  : 結晶子の大きさ

$\lambda$  : X線ビームの波長

$\beta$  : ピークの半価幅（ラジアン）

$\theta$  : 回折線のブラッグ角

25 〔非晶質相の割合〕

上述した非晶質相を有する粉末状合金粒子を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲気下で、 $600^\circ\text{C}$ 以上の温度で熱処理して結晶化したものから得られるX線回折ピーク強度を結晶質 $100\%$ （強度 $I_c$ ）とすることで、非晶質相の割合を求めることができる。



前記非晶質相を有する合金粒子のX線回折ピーク強度を $I_a$ とする  
と非晶質相の割合は $(1 - I_a / I_c) \times 100\%$ である。

本発明では非晶質の割合は、30%以上あることが好ましく、50%  
以上あることがより好ましい。

5   〔非晶質相を有する粉末状合金粒子の好ましい比表面積〕

上述した非晶質相を有する合金粒子をリチウム二次電池の負極の構  
成材料として用いた場合、充電時に析出するリチウムとの反応性を高  
め、均一に反応させるように、非晶質相を有する合金粒子の取り扱い  
は、容易であり、電子伝導が低下して電極を形成した場合の電極イン  
10   ピーダンスが高くない程度に、また、電極材料層を形成しやすい  
程度に、粒子径を細かく設定し、比表面積も大きい方が電気化学反応  
の反応速度を速めさせる点で好ましい。

前記合金粒子の比表面積としては、 $1\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるのが好ま  
しく、 $5\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるのがより好ましい。

15   前記合金粒子の比表面積は、ガス吸着を用いたBET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で計測される。

〔非晶質相を有する粉末状合金粒子の酸化抑制〕

粉末状合金粒子は、空気と反応して燃焼し酸化物になり易いが、前  
記合金粒子の表面を薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆するこ  
とによって、該合金粒子の酸化が進行するのを抑制することが可能に  
20   なり、安定に保存することができる。

上記酸化被膜で被覆する方法としては、合金粒子を調製後、微量の  
酸素を導入して酸化被膜を形成する方法が挙げられる。また、合金粒  
子の調製を酸素を含有した雰囲気下で行うことによって、酸素を含有  
25   する合金粒子を調製する方法もある。この酸素を含有させることによ  
って、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量  
になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウム  
を貯えた後リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチ  
ウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸化抑制は上記方

法以外に、非晶質相を有する合金粒子の調製時に酸化防止剤を添加する方法もある。

上記フッ化物被膜を形成する方法としては、合金粒子を調製後、フッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を含有する溶液に浸漬処理し形成する方法が挙げられる。

薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆した合金粒子の、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素の含有量は、0.05重量%乃至5重量%の範囲とすることが好ましい。さらに、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を0.1重量%乃至3重量%の範囲の量含有することが好ましい。更に、合金粒子中に含有する微量元素の酸素元素若しくはフッ素元素が該合金粉末表面に偏在することが好ましい。

酸素濃度の測定方法の一例としては、黒鉛ルツボで試料を加熱し、試料中の酸素を一酸化炭素に変換して熱伝導度検出器で検出する方法が挙げられる。フッ素濃度は、試料を加熱し、或いは試料を酸などに溶解した後、プラズマ発光分析などの分析手法で測定される。

#### 〔二次電池〕

図2は、本発明の二次電池（リチウム二次電池）の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体からなる負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に収容され、負極202、正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。

本発明では、例えば図1（a）もしくは（b）に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質相を有する金属からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内での膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小

さい合金粒子は電気化学的にリチウムとより均一に合金化され、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

(負極 202)

- 5 前述した本発明のリチウム二次電池の負極 202 には、図 1 (a) 及び図 1 (b) を用いて先に述べた本発明の電極構造体 102 の構成が其の俤使用できる。

(正極 203)

- 10 前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極 203 は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から形成された層と集電体とからなる。該正極活物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活物質と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料からなるのが好まし  
15 い。

- リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、又はリチウム-遷移金属窒化物が用いられる。これら正極活物質の中、リチウム  
20 を含有しているリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、及びリチウム-遷移金属窒化物がより好ましい。

- 遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、及び遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d 殻あるいは f 殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Au が好適に用  
25 いられる。

上記正極活物質 (正極材料) もインターカレートするリチウムイオンの量 (即ち、蓄電容量) を多くするために、非晶質相を有した材料

を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活物質は前記負極を構成する非晶質相を有した合金と同様にX線回折結果とS c h e r r e r の式から計算される結晶子サイズは500 Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200 Å以下の範囲であることがより好ましい。また、負極を構成する金属材料と同様で、（回折角 $2\theta$ に対するX線回折強度）のX線回折チャートの $2\theta$ に対する主ピークの半価幅が $0.2^\circ$ 以上であることが好ましく、 $0.5^\circ$ 以上であることがより好ましい。

上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、  
10 焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、上述した電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに結着剤としては、上述した本発明の電極構造体（102）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電体の  
15 構成材料としては、アルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチール等が挙げられる。該集電体の形状としては、上述した本発明の電極構造体（102）に用いる集電体の形状と同様なものを使用できる。

（イオン伝導体204）

20 本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質等のリチウムイオンの伝導体を使用できる。

本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、 $25^\circ\text{C}$ における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

上記支持電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 等の酸、リチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）とルイス酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$ （Ph：フェニル基））

からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。これらの塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキサゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

これらの溶媒のついては、使用する前に、例えば、活性アルミナ、モレキュラシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水を行うのがよい。

電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素からなる酸化物等のガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体等が挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨張するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。前記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル等が用いられる。尚、該ポリマーは架橋構造のものがより

好ましい。

上記セパレータは、二次電池内で負極 202 と正極 203 の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

- 上記セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、
- 5 且つ電解液に不溶にして安定である必要がある。したがって、該セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の不織布或いはミクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、及び金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層
- 10 化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いる場合には、より安全性を高めることができる。

(電池の形状と構造)

- 15 本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形等がある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式等がある。中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことが
- 20 できるという利点を有する。また、直方体やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができるという利点を有する。

以下では、図 3、図 4 を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。

- 25 図 3 は単層式扁平形（コイン形）電池の構造を模式的に示す断面図であり、図 4 はスパイラル式円筒型電池の構造を模式的に示す断面図である。これらの二次電池は、基本的には図 2 と同様な構成で、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子を有する。

図 3 及び図 4 において、301 と 403 は負極、303 と 406 は

正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁をそれぞれ示す。

図3に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

図4に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極と、負極集電体401上に形成された負極（材料）層402を有した負極403が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶408内に収容されている。また、当該負極缶408の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。また、負極403については、負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

先に述べたように、負極301の活物質層、負極403の活物質層402に、上述した本発明の合金粒子材料からなる層を用いる。

以下では、図3又は図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極(301, 403)と成形した正極(303, 406)の間に、セパレータ(302, 407)を挟んで、正極缶(305)又は負極缶(408)に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ(304)又は正極キャップ(409)とガスケット(306, 410)を組み立てる。

(3) 上記(2)で得られたものを、かしめることによって、電池は完成する。

なお、上記二次電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空気中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

10 上記二次電池を構成する部材について説明する。

(絶縁パッキング)

ガスケット(306, 410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3又は図4の場合  
15 の絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

(外缶)

電池の外缶は、電池の正極缶又は負極缶(305, 408)、及び  
20 負極キャップまたは正極キャップ(304, 409)から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板、銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板等多用される。

図3では、正極缶(305)が、図4では負極缶(408)が、電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。但し、正極缶又は負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。



(安全弁)

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

- 5      以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

参考例

負極材料としての合金粉末の調製参考例 1 :

- 10      平均粒径 3 ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 1 ミクロンのニッケル粉末を元素比 79.5 : 20.5 で混合し、アルゴンガス雰囲気下で溶融し、ガスアトマイズ法にて、平均粒径 7 ミクロンの合金粉末が得られた。該合金粉末について、株式会社リガク製エックス線回折装置 RINT2000 にて、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた X 線回折チャートを図 5 に示す。

- 15      電極構造体の作製参考例 1 :

- 20      91 重量%の前記合金調製参考例 1 で得た合金粉末と、4 重量%の導電補助材としての黒鉛粉末と、結着剤として 2 重量%のカルボキシメチルセルロース及び 3 重量%のポリビニルアルコールと、イオン交換水と、を混合し、得られた混合物をペースト状に調製し、このペースト状物を 18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し 80℃での減圧乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚で約 2.6 g/cc の密度の電極構造体を作製した。

二次電池の作製参考例 1 :

- 25      本例では、図 4 に示した断面構造の AA サイズ (13.9 mm $\phi$  × 50 mm) のリチウム二次電池を作製した。以下では、図 4 を参照して、電池の各構成物の作製手順と電池の組み立てについて、負極の作製から始めて説明する。

1. 負極 403 の作製 :

上記電極構造体の参考作製例 1 において得られた電極構造体を、所

定の大きさに切断し、ニッケル箔タブのリードをスポット溶接によって該電極構造体に接続させ、これによって負極 403 を得た。

## 2. 正極 406 の作製：

(1) 酢酸リチウムと硝酸マンガンとを、1 : 2 のモル比で混合し、  
5 オン交換水に溶解した水溶液を、350℃空気気流中に噴霧して分解  
反応させて、微粉末のリチウム-マンガン酸化物を調製した。

(2) 上記(1)で得られたリチウム-マンガン酸化物をさらに、  
空気気流中で700℃で熱処理した。

(3) 上記(2)において調製したリチウム-マンガン酸化物に、  
10 アセチレンブラックの炭素粉 3wt(重量)%とポリフッ化ピリニデン粉  
5重量%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペース  
トを作製した。

(4) 上記(3)で得られたペーストを、厚み 20ミクロンのアルミニ  
ウム箔の集電体 404 の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片  
15 側の正極活物質層の厚みを 90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウ  
ム箔タブのリードを超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して  
正極 406 を作製した。

## 3. 電解液の作製：

(1) 十分に水分を除去したエチレンカーボネート (EC) とジメ  
20 チルカーボネート (DMC) とを、等量混合した溶媒を調製した。

(2) 上記(1)で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩  
(LiBF<sub>4</sub>)を 1M (mol/l) 溶解したものを電解液として用いた。

## 4. セパレータ 407：

該セパレータとして、厚み 25 ミクロンの微孔性ポリエチレンから  
25 なるセパレータを用意した。

## 5. 電池の組み立て：

電池の組み立ては、露点-50℃以下の水分を管理した乾燥雰囲気  
下で全て行った。

(1) 負極 403 と正極 406 の間にセパレータ 407 を挟み、セ

パレータ/正極/セパレータ/負極/セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶 408 に挿入した。

(2) 次いで、負極リード 412 を負極缶 408 の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット 410 付の正極キャップ 409 に正極リード 413 を超音波溶接機で溶接した。

(3) 前記 (2) で得られたものに、電解液を注入した後、正極キャップをかぶせ、かしめ機で正極キャップと負極缶をかしめて密閉し電池を作製した。尚、この電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極容量規制の電池とした。

#### 実施例 1

負極材料としての合金粉末の調製実施例 1 :

ドイツ国のフリッチュ社製 P-5 遊星型ボールミル装置のステンレススチール (85.3%Fe-18%Cr-9%Ni-2%Mn-1%Si-0.15%S-0.07%C) 製の 45cc 容器に、上記合金粉末の調製参考例 1 で得た Si-Ni 合金粉末 5g と直径 15mm のステンレス製ボールを 12 個入れて、前記容器内をアルゴンガスで置換の後容器の蓋をして、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間粉碎処理して Si-Ni 非晶質合金粉末を得た。

得られた合金粉末を、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 6 に示す。遊星ボールミル処理によって、半値幅の広がったピークが発現していることが判かる。

電極構造体の作製実施例 1 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 1 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 1 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電

極構造体の作製実施例 1 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

### 実施例 2

負極材料としての合金粉末の調製実施例 2 :

- 5 上記合金粉末の調製参考例 1 で得られた Si-Ni 合金粉末に、平均粒径 0.5 ミクロンのニッケル粉末を混合後の Si: Ni の元素比が 76 : 24 になるように混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間粉碎処理して Si-Ni 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末を、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折
- 10 分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 7 に示す。遊星ボールミル処理によって、半値幅の広がったピークが発現していることが判かる。

- 合金粉末の粒度分布は、HORIBA LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-920 (株式会社堀場製作所により製造された製品) で水に超音波照射にて分散させて分析したところ、平均粒径
- 15 は、2.0 ミクロンであった。

電極構造体の作製実施例 2 :

- 前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 2 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。
- 20

二次電池の作製実施例 2 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 2 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

25

### 実施例 3

負極材料としての合金粉末の調製実施例 3 :

平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末と平均粒径 0.5 ミクロンのニッケル粉末を元素比 50 : 50 で混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して、Si-Ni

- 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末について、線元に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 8 に示す。遊星ボールミル処理によって、半価幅の広がったピークが発現していることが判かる。この得られた合金粉末の平均粒径は、2.2  $\mu\text{m}$  であった。

電極構造体の作製実施例 3 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 3 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

- 10 二次電池の作製実施例 3 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 3 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の参考作製例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 参考例 2

- 15 負極材料としての合金粉末の調製参考例 2 :

平均粒径 2  $\mu\text{m}$  のシリコン粉末、平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$  のニッケル粉末を元素比 1 : 2 で混合しアルゴンガス雰囲気下で溶融し、ガスアトマイズ法にて、平均粒径 7  $\mu\text{m}$  の合金粉末が得られた。線元に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。

- 20 電極構造体の作製参考例 2 :

上記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製参考例 2 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で電極構造体を作製した。

二次電池の作製参考例 2 :

- 25 上記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製参考例 2 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で二次電池を作製した。

#### 実施例 4

負極材料としての合金粉末の調製実施例 4 :

平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末と平均粒径 0.5 ミクロンのニッケル粉末を元素比 32.3 : 67.7 で混合し、上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して、Si-Ni 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末について、線元に Cu の K  $\alpha$  線を用いた  
5 広角 X 線回折分析を行った。得られた、合金粉末の遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 9 に示す。

電極構造体の作製実施例 4 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製  
10 実施例 4 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 4 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電  
極構造体の作製実施例 4 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次  
電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

15

#### 実施例 5

負極材料としての合金粉末の調製実施例 5 :

平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 0.5 ミクロンのニ  
ッケル粉末及び平均粒径 2 ミクロンの黒鉛粉末を元素比 70 : 30 : 10 で  
20 混合し、上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉  
碎処理して、Si-Ni-C 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末につ  
いて、線元に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得ら  
れた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 10 に示す。

電極構造体の作製実施例 5 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製  
25 実施例 5 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作  
製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 5 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電  
極構造体の作製実施例 5 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次

電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 6

負極材料としての合金粉末の調製実施例 6 :

- 平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 0.5 ミクロンのニッケル粉末及び平均粒径 2 ミクロンの銀粉末を元素比 45.5 : 55.5 : 9  
5 で混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して、Si-Ni-Ag 非晶質合金粉末を得た。  
得られた合金粉末について、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャート  
10 トを図 11 に示す。

電極構造体の作製実施例 6 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製  
実施例 6 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作  
製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

- 15 二次電池の作製実施例 6 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電  
極構造体の作製実施例 6 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次  
電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 7

- 20 負極材料としての合金粉末の調製実施例 7 :

- 平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 0.5 ミクロンのニ  
ッケル粉末及び平均粒径 2 ミクロンのジルコニウム粉末を元素比  
73.9 : 19.1 : 7.0 で混合し、上記遊星型ボールミル装置にて加速度 1  
7 G で 5 時間混合粉碎処理して、Si-Ni-Zr 非晶質合金粉末を得た。  
25 得られた合金粉末について、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回  
折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャ  
ートを図 12 に示す。

電極構造体の作製実施例 7 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製

実施例 7 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 7 :

- 前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 7 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 8

負極材料としての合金粉末の調製実施例 8 :

- 平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末と平均粒径 1 ミクロンの金属銅粉末を元素比 50 : 50 で混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して Si-Cu 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末を、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 13 に示す。この得られた合金粉末の平均粒径は、2.5 ミクロンであった。

電極構造体の作製実施例 8 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 8 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施の電極構造体を作製した。

- 二次電池の作製実施例 8 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 8 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 9

- 負極材料としての合金粉末の実施調製例 9 :

平均粒径 2 ミクロンのシリコン粉末と平均粒径 2.5 ミクロンの金属コバルト粉末を元素比 50 : 50 で混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して Si-Co 非晶質合金粉末を得た。得られた金属粉末について、線元に Cu



の  $K\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 14 に示す。この得られた合金粉末の平均粒径は、2.4  $\mu\text{m}$  であった。

電極構造体の作製実施例 9 :

- 5 前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 9 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 9 :

- 10 前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 9 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 10

負極材料としての合金粉末の調製実施例 10 :

- 15 平均粒径 2  $\mu\text{m}$  のシリコン粉末と平均粒径 2.2  $\mu\text{m}$  の金属銀粉末を元素比 50 : 50 で混合し、得られた混合物を上記遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して Si-Ag 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末を、線元に Cu の  $K\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。この得られた合金粉末の平均粒径は、2.3  $\mu\text{m}$  であった。

- 20 電極構造体の作製実施例 10 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 10 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 10 :

- 25 前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 10 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 11

負極材料としての合金粉末の調製実施例 11 :

平均粒径 2.1 ミクロンのゲルマニウム粉末と平均粒径 2.2 ミクロンの金属コバルト粉末を元素比 50 : 50 で混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合粉碎処理して Ge - Co 非晶質合金粉末を得た。得られた合金粉末について、線元 Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。この得られた合金粉末の平均粒径は、2.0 ミクロンであった。

電極構造体の実施作製実施例 11 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 11 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の電極構造体を作製した。

二次電池の作製実施例 11 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 11 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

#### 実施例 12

負極材料としての合金粉末の調製実施例 12 :

平均粒径 30 ミクロンのマグネシウム-ニッケル合金 (Mg<sub>2</sub>Ni) 粉末と平均粒径 0.5 ミクロンのニッケル粉末を混合後に Mg:Ni 元素比が 50 : 50 になるように混合し、得られた混合物を上記遊星型ボールミル装置にて、加速度 17 G で 2 時間混合して Mg-Ni 非晶質合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元 Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。得られた、遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを図 15 に示す。遊星ボールミル処理によって、半値幅の広がったピークが発現していることが判かる。

電極構造体の作製実施例 12 :

前記合金粉末の調製参考例 1 によって得た合金に替えて、上記調製実施例 12 で得た非晶質合金粉末を使用した他は、前記電極構造体の作製参考例 1 と同様の方法で本実施の電極構造体を作製した。

## 二次電池の作製実施例 12 :

前記二次電池の作製参考例 1 で用いた電極構造体に替えて、上記電極構造体の作製実施例 12 で得た電極構造体を使用した他は、前記二次電池の作製参考例 1 と同様の方法で本実施例の二次電池を作製した。

### 測定及び評価結果

5

上記実施例 1~12、並びに参考例 1 及び 2 で作製した合金粉末(粒子)、電極構造体及び二次電池について行った測定及び評価結果は、下記の表 1 に示すとおりであった。表 1 中の結晶子サイズは、X 線回折分析結果を前記 Scherrer の式に代入計算して得た数値で示した。

10

上記二次電池のそれぞれについての充放電(クーロン)効率及びサイクル寿命は、以下に述べる手法で評価した。

#### (1) 充放電(クーロン)効率 :

それぞれの二次電池について、充電を正極活物質から計算される電気容量を基準として得られる 0.1 C (容量/時間の 0.1 倍の電流) 値の定電流にて行い、電池電圧が 4.2 V に達した時点で 4.2 V の定電圧充電に切り換えて計 10 時間充電し、10 分間休止の後、0.1 C (容量/時間の 0.1 倍の電流) 値の定電流で電池電圧が 2.8 V に到達するまで放電を行い、ついで 10 分間休止することからなるサイクルを 1 サイクルとして、充放電試験を 3 サイクルまで行う。3 サイクル目の充電電気量に対する放電電気量の割合を算出し、得られる値を充放電(クーロン)効率とする。

20

#### (2) サイクル寿命 :

上記 (1) の試験で得られる 3 サイクル目の放電電気容量を基準として、0.5 C (容量/時間の 0.5 倍の電流) 値の定電流にて充電を行い、電池電圧が 4.2 V に達した時点で 4.2 V の定電圧充電に切り換えて計 2.5 時間充電し、10 分間休止の後、0.5 C の定電流で電池電圧が 2.8 V に到達するまで放電を行い、ついで 10 分間休止することからなるサイクルを 1 サイクルとして、充放電試験を行

25

い、電池容量の60%を下回った時点でのサイクル回数を求める。得られるサイクル回数に基づいた評価結果をサイクル寿命とする。

表 1

No.	原料仕込 (原子比率)	$\theta$ - $2\theta$ 回 折角 $2\theta$ deg.	半値 幅 deg.	結晶 子サイズ $\lambda$ Å	充放 電効 率 %	規格 化サイ クル 寿命
参 考 例 1	$\text{Si}_{79.5}\text{Ni}_{20.5}$	47.2	0.4	216	96	4.1
実施例 1	$\text{Si}_{79.5}\text{Ni}_{20.5}$	47.2	1.3	69	98	6.1
実施例 2	$\text{Si}_{76}\text{Ni}_{24}$	47.4	1.2	77	97	5.2
実施例 3	$\text{SiNi}$	47.1	1.1	86	95	3.8
参考例 2	$\text{SiNi}_2$	47.2	0.4	244	70	1.0
実施例 4	$\text{Si}_{32.3}\text{Ni}_{67.7}$	44.2	0.8	116	78	2.1
実施例 5	$\text{Si}_{70}\text{Ni}_{30}\text{C}_{10}$	47.6	1.1	80	99	3.8
実施例 6	$\text{Si}_{45.5}\text{Ni}_{55.5}\text{Ag}_9$	44.0	0.9	100	91	2.1
実施例 7	$\text{Si}_{73.9}\text{Ni}_{19.1}\text{Zr}_7$	47.7	1.2	74	85	1.7
実施例 8	$\text{SiCu}$	44.6	1.3	71	90	1.9
実施例 9	$\text{SiCo}$	45.5	1.1	80	92	2.4
実 施 例 10	$\text{SiAg}$	44.1	0.6	149	95	4.6
実 施 例 11	$\text{GeCo}$	44.6	1.0	90	89	2.3
実 施 例 12	$\text{MgNi}$	44.6	2.8	32	91	1.7

表 1 に示す結果から、参考例 1 と実施例 1 との比較により、非晶質化が進む（結晶子サイズが小さくなる）とサイクル寿命が伸びることが判る。

参考例 2 は、化学論量比組成の金属間化合物  $\text{SiNi}_2$  と同じ組成比に  
5 混合した原料からガスアトマイズ法で、急冷して得た合金粉末を用いたものであるが、これを二次電池に用いた時には、充放電効率及び充放電サイクル寿命とも、低いものとなっていた。

一方、実施例 1～12 は、金属間化合物の組成比からずれた（本発明  
10 という非化学量論比）組成の合金粉末を用いたもので、非化学論量比組成の場合の方が非晶質化を誘起させ易く、これを二次電池に用いた時には、高い充放電効率及び長いサイクル寿命を達成していることが判かる。

特に、実施例 1～4 の測定結果によれば、シリコン元素の含有率を  
高くするほど、充放電効率を高くすることができ、しかもサイクル寿  
15 命も伸びる傾向にあった。

#### 実施例 13

実施例 1 の電極構造体を作製した時に用いた 2 重量％カルボキシメ  
チルセルロースと 3 重量％ポリビニルアルコールとからなる結着剤に  
替えて、5 重量％ポリフッ化ビリニデンからなる結着剤を用いた他は、  
20 実施例 1 と同様の方法で、電極構造体及び二次電池を作製した。なお、上記実施例 1 の電極構造体を作製した際に、溶媒として用いたイオン交換水に替えて、N-メチル-2-ピロリドンを使用した。

実施例 13 で作製した電極構造体及び二次電池について、上記測定  
結果のところに述べた方法で充放電効率及びサイクル寿命を測定した  
25 ところ、実施例 1 の測定結果には及ばないが、それに略近いものであった。

#### 実施例 14

実施例 2 の電極構造体を作製した時に用いた 2 重量％カルボキシメ  
チルセルロースと 3 重量％ポリビニルアルコールとからなる結着剤に

替えて、5重量%ポリフッ化ビリニデンからなる結着剤を用いた他は、実施例2と同様の方法で、電極構造体及び二次電池を作製した。なお、上記実施例2の電極構造体を作製した際に、溶媒として用いたイオン交換水に替えて、N-メチル-2-ピロリドンをした。実施例14で作製した電極構造体及び二次電池について、上記測定及び評価結果のところに述べた方法で充放電効率及びサイクル寿命を測定したところ、実施例2の測定結果には及ばないが、それに略近いものであった。

以上説明したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題を解決できる電極構造体が提供される。延いては、サイクル寿命の長い、放電曲線のなだらかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 実質的に非化学論量比組成の非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子含有するリチウム二次電池の負極用電極材。

[上記式  $M \cdot A \cdot X$  について、 $M$  は、 $Si$ 、 $Ge$ 、及び  $Mg$  から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $A$  は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、 $X$  は、 $O$ 、 $F$ 、 $N$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Ca$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $Te$ 、 $B$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Al$ 、 $In$ 、及び  $Zn$  となる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、 $X$  は、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の構成要素  
10  $M$  の含量は、 $M / (M + A + X) = 20 \sim 80$  原子% である。]

2. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金は、 $Cu K \alpha$  線の  $X$  線回折において、 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.2^\circ$  以上のものである請求項 1 に記載の負極用電極材。

3. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金は、 $Cu K \alpha$  線の  $X$  線回折において、  
15  $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.5^\circ$  以上のものである請求項 1 に記載の負材。

4. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金は、 $Cu K \alpha$  線の  $X$  線回折において、 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $1.0^\circ$  以上のものである請求項 1 に記載の負極用電極材。

20 5. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金は、 $Cu K \alpha$  線の  $X$  線回折において、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.5^\circ$  以上のものである請求項 1 に記載の負極用電極材。

6. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金は、 $Cu K \alpha$  線の  $X$  線回折において、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $1.0^\circ$  以上のもの  
25 である請求項 1 に記載の負極用電極材。

7. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の粒子は、 $X$  線回折分析から計算される結晶子の大きさが  $500 \text{ \AA}$  以下である請求項 1 に記載の負極用電極材。

8. 前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の粒子は、 $X$  線回折分析から計算さ



れる結晶子の大きさが200 Å以下である請求項1に記載の負極用電極材。

9. 前記非晶質M・A・X合金の粒子は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが100 Å以下である請求項1に記載の負極用電極材。

10. 前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1に記載の負極用電極材。

11. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、酸素元素を0.05重量%乃至5重量%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

12. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、酸素元素を0.1重量%乃至3重量%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

13. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、フッ素元素を0.05重量%乃至5重量%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

14. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、フッ素元素を0.1重量%乃至3重量%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

15. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、炭素元素を0.05重量%乃至5重量%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

16. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、0.5 μm乃至20 μmの範囲の平均粒子径を有する請求項1に記載の負極用電極材。

17. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、0.5 μm乃至10 μmの範囲の平均粒子径を有する請求項1に記載の負極用電極材。

18. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子は、合金粒子の比表面積は、1 m<sup>2</sup>/g又はそれ以上の比表面積を有する請求項1に記載の負極用電極材。

19. 前記非晶質 M・A・X 合金からなる粒子は、合金粒子の比表面積は、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$  又はそれ以上の比表面積を有する請求項 1 に記載の負極用電極材。

20. 前記非晶質 M・A・X 合金は、更に Li 元素を 3 重量%乃至 30 重量%の範囲の量含有する請求項 1 に記載の負極用電極材。

21. 前記非晶質 M・A・X 合金は、非晶質 Si-Co 合金、非晶質 Si-Ni 合金、非晶質 Si-Fe 合金、非晶質 Si-Cu 合金、非晶質 Si-Mo 合金、非晶質 Si-Cr 合金、非晶質 Si-Ag 合金、非晶質 Si-Zr 合金、非晶質 Si-Ti 合金、非晶質 Si-Nb 合金、非晶質 Si-Y 合金、非晶質 Si-Co-Ni 合金、非晶質 Si-Co-Cu 合金、非晶質 Si-Co-Fe 合金、非晶質 Si-Co-Ag 合金、非晶質 Si-Ni-Fe 合金、非晶質 Si-Ni-Cu 合金、非晶質 Si-Ni-Ag 合金、非晶質 Si-Ni-Mo 合金、非晶質 Si-Ni-Nb 合金、非晶質 Si-Cu-Fe 合金、非晶質 Si-Co-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-Fe-Ni-Cr-Mn 合金、非晶質 Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 合金、非晶質 Si-Zr-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Zr-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 合金、非晶質 Si-Mo-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Mo-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 合金、非晶質 Si-Ti-Fe-Ni-Cr 合金、又は非晶質 Si-Ti-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn 合金である請求項 1 に記載の負極用電極材。

22. 前記非晶質 M・A・X 合金は、非晶質 Si-Co-C 合金、非晶質 Si-Ni-C 合金、非晶質 Si-Fe-C 合金、Si-Cu-C 合金、非晶質 Si-Fe-Ni-Cr-C 合金、非晶質 Si-Co-Fe-Ni-Cr-C 合金、非晶質 Si-Cu-Fe-Ni-Cr-C 合金、非晶質 Si-Co-Fe-Ni-Cr-Mn-C 合金、非晶質 Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-C 合金、非晶質 Si-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C 合金、非晶質 Si-Co-La 合金、非晶質 Si-Ni-La 合金、非晶質 Si-Fe-La 合金、非晶質 Si-Cu-La 合金、非晶質 Si-Co-La-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-La-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-La-Fe-Ni-Cr 合

金、非晶質 Si-Co-Ca 合金、非晶質 Si-Ni-Ca 合金、非晶質 Si-Fe-Ca 合金、非晶質 Si-Cu-Ca 合金、非晶質 Si-Co-Ca-Fe-Ni-Cr 合金、Si-Cu-Ca-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Ca-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-Zn 合金、非晶質 Si-Ni-Zn 合金、非晶質 Si-Fe-Zn 合金、非晶質 Si-Cu-Zn 合金、非晶質 Si-Co-Zn-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-Zn-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Zn-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-Al 合金、非晶質 Si-Ni-Al 合金、非晶質 Si-Fe-Al 合金、非晶質 Si-Cu-Al 合金、非晶質 Si-Co-Al-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-Al-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Al-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-P 合金、非晶質 Si-Ni-P 合金、非晶質 Si-Fe-P 合金、非晶質 Si-Cu-P 合金、非晶質 Si-Co-P-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-P-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-P-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-B 合金、非晶質 Si-Ni-B 合金、非晶質 Si-Fe-B 合金、非晶質 Si-Cu-B 合金、非晶質 Si-Co-B-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-B-Fe-Ni-Cr 合金、又は非晶質 Si-B-Fe-Ni-Cr 合金である請求項 1 に記載の負極用電極材。

23. 前記非晶質 M・A・X 合金は、非晶質 Si-Co-Mg 合金、非晶質 Si-Ni-Mg 合金、非晶質 Si-Fe-Mg 合金、非晶質 Si-Cu-Mg 合金、非晶質 Si-Co-Mg-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-Mg-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Mg-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Co-Ge 合金、非晶質 Si-Ni-Ge 合金、非晶質 Si-Fe-Ge 合金、非晶質 Si-Cu-Ge 合金、非晶質 Si-Co-Ge-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Cu-Ge-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Ge-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Co 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Ni 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Fe 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Cu 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Co-Fe-Ni-Cr 合金、非晶質 Si-Ge-Mg-Cu-Fe-Ni-Cr 合金、又は非晶質 Si-Ge-Mg-Fe-Ni-Cr 合金である請求項 1 に記載の負極用電極材。

24. 前記請求項 1 乃至 2 3 のいずれかに記載の前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子を含有する負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とで構成されたりチウム二次電池用電極構造体。

- 5     25. 前記電極構造体中の前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金の含有量は、25 重量%又はそれ以上である請求項 2 4 に記載の電極構造体。

26. 前記電極構造体は、前記負極用電極材と結着剤とからなる電極材料層を前記集電体上に有する請求項 2 4 に記載の電極構造体。

- 10    27. 前記電極材料層中の前記非晶質  $M \cdot A \cdot X$  合金からなる粒子の含有量は、80 重量%乃至 99 重量%の範囲である請求項 2 6 に記載の電極構造体。

28. 前記結着剤は、有機高分子化合物からなる結着剤である請求項 2 6 に記載の電極構造体。

- 15    29. 前記有機高分子化合物は、水溶性有機高分子化合物である請求項 2 8 に記載の電極構造体。

30. 前記水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリ N-ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム及びポリビニルアセテートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性有機高分子化合物である請求項 2 9 に記載の電極構造体。

- 25    31. 前記有機高分子化合物は、非水溶性有機高分子化合物である請求項 2 8 に記載の電極構造体。

32. 前記非水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4 フッ化エチレンポリマー、3 フッ化エチレンポリマー、2 フッ化エチレンポリマー、エチレン-4 フッ化

エチレン共重合ポリマー、4 フッ化エチレン-6 フッ化プロピレン共  
重合ポリマー、4 フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエー  
テル共重合ポリマー、3 フッ化塩化エチレンポリマー、ポリエチレン、  
5 ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコ  
ン樹脂、ポリ塩化ビニル及びポリビニルブチラールからなる群から選  
ばれる少なくとも1種の非水溶性有機高分子化合物である請求項31  
に記載の電極構造体。

33. 前記電極構造体は、前記負極用電極材と導電補助材と結着剤と  
からなる電極材料層を前記集電体上に有する請求項24に記載の電極  
10 構造体。

34. 前記結着剤は、有機高分子化合物からなる結着剤である請求項  
33に記載の電極構造体。

35. 前記有機高分子化合物は、水溶性有機高分子化合物である請求  
項34に記載の電極構造体。

15 36. 前記水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルアルコール、カル  
ボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イ  
ソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエ  
チルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチ  
ルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デ  
20 キストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリ  
N-ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム及びポリビニ  
ルアセテートからなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機高  
分子化合物である請求項35に記載の電極構造体。

37. 前記有機高分子化合物は、非水溶性有機高分子化合物である請  
25 求項34に記載の電極構造体。

38. 前記非水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルフルオライド、  
ポリビリニデンフルオライド、4 フッ化エチレンポリマー、3 フッ化  
エチレンポリマー、2 フッ化エチレンポリマー、エチレン-4 フッ化  
エチレン共重合ポリマー、4 フッ化エチレン-6 フッ化プロピレン共

重合ポリマー、4 フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマー、3 フッ化塩化エチレンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル及びポリビニルブチラールからなる群から選  
5 ばれる少なくとも1種の非水溶性有機高分子化合物である請求項37に記載の電極構造体。

39. 負極、正極及び電解質を具備しリチウムの酸化-還元反応を利用するリチウム二次電池であって、前記負極は請求項24乃至38のいずれかに記載の電極構造体を有することを特徴とするリチウム二次  
10 電池。

40. 前記正極は、充放電反応においてリチウムイオンをインターカレートし又該リチウムイオンをデインターカレートする機能を有するリチウム元素含有物質からなる請求項39に記載のリチウム二次電池。

41. 前記正極の構成材料である前記リチウム元素含有物質は、非晶  
15 質相を含有ものである請求項40に記載のリチウム二次電池。

42. 前記正極の構成材料である前記リチウム元素含有物質は、金属酸化物を含む非晶質相を含有するものである請求項40に記載のリチウム二次電池。

43. リチウム二次電池用電極構造体の製造方法であって、該製造方法  
20 法は、請求項1乃至23のいずれかに記載の前記非晶質M・A・X合金からなる粒子を含有する負極用電極材を集電体上に配設する工程を有することを特徴とする。

44. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子をプレス成形処理を介して前記集電体上に設ける工程を包含する請求項43に記載のリチウム  
25 二次電池用電極構造体の製造方法。

45. 前記非晶質M・A・X合金からなる粒子に結着剤を混合しペースト状物を形成し、該ペースト状物を前記集電体上に設ける工程を包含する請求項43に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

46. 前記結着剤として、有機高分子化合物からなる結着剤を用いる

請求項 4 5 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

47. 前記有機高分子化合物は、水溶性有機高分子化合物又は非水溶性有機高分子化合物である請求項 4 6 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

5     48. 前記水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリ

10    N-ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム及びポリビニルアセテートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性有機高分子化合物である請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

15    49. 前記非水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4 フッ化エチレンポリマー、3 フッ化エチレンポリマー、2 フッ化エチレンポリマー、エチレン-4 フッ化エチレン共重合ポリマー、4 フッ化エチレン-6 フッ化プロピレン共

20    重合ポリマー、4 フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエテル共重合ポリマー、3 フッ化塩化エチレンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル及びポリビニルブチラールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の非水溶性有機高分子化合物である請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

25    50. 負極、正極及び電解質を具備しリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池の製造方法であって、該製造方法は、請求項 1 乃至 2 3 のいずれかに記載の前記非晶質 M・A・X 合金からなる粒子を含有する負極用電極材を集電体上に配設することにより前記負極を形成する工程を有することを特徴とする。

51. 前記負極を形成する工程は、前記非晶質M・A・X合金からなる粒子をプレス成形処理を介して前記集電体上に設ける工程を包含する請求項50に記載のリチウム二次電池の製造方法。

5 52. 前記負極を形成する工程は、前記非晶質M・A・X合金からなる粒子に結着剤を混合してペースト状物を形成し、該ペースト状物を前記集電体上に設ける工程を包含する請求項50に記載のリチウム二次電池の製造方法。

53. 前記結着剤として、有機高分子化合物からなる結着剤を用いる請求項50に記載のリチウム二次電池の製造方法。

10 54. 前記有機高分子化合物は、水溶性有機高分子化合物である請求項53に記載のリチウム二次電池の製造方法。

55. 前記水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シア  
15 ノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリN-ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム及びポリビニルアセテートからなる群から選ばれる少なくとも1種  
20 の水溶性有機高分子化合物である請求項54に記載のリチウム二次電池の製造方法。

56. 前記有機高分子化合物は、非水溶性有機高分子化合物である請求項53に記載のリチウム二次電池の製造方法。

57. 前記非水溶性有機高分子化合物は、ポリビニルフルオライド、  
25 ポリビリニデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマー、3フッ化塩化エチレンポリマー、ポリエ



チレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル及びポリビニルブチラールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の非水溶性有機高分子化合物である請求項 5 6 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

1/15

図 1 ( a )

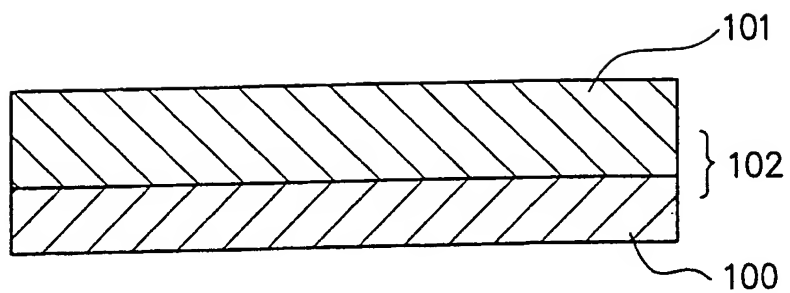
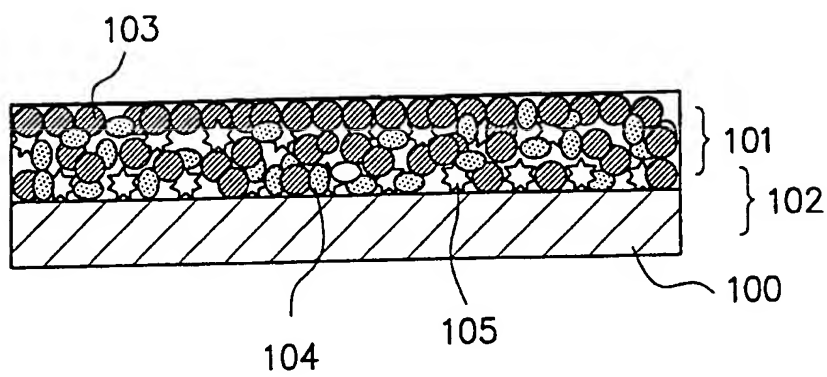
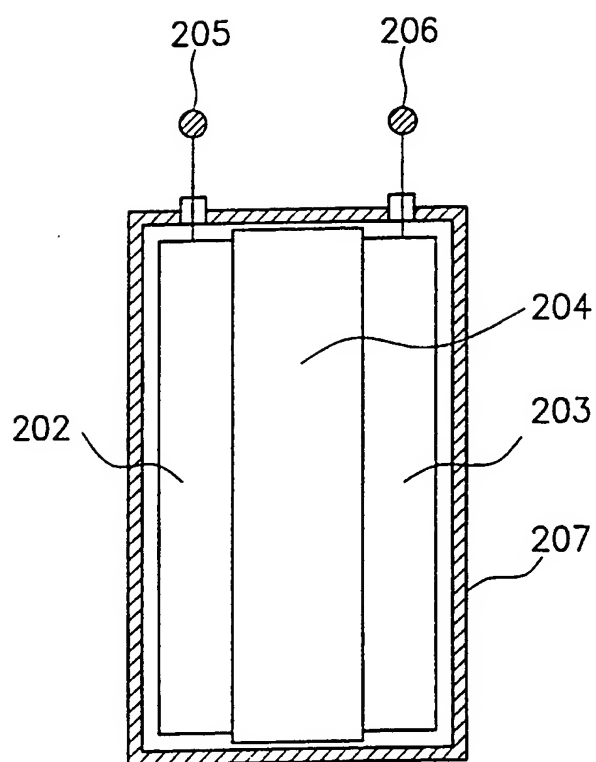


図 1 ( b )



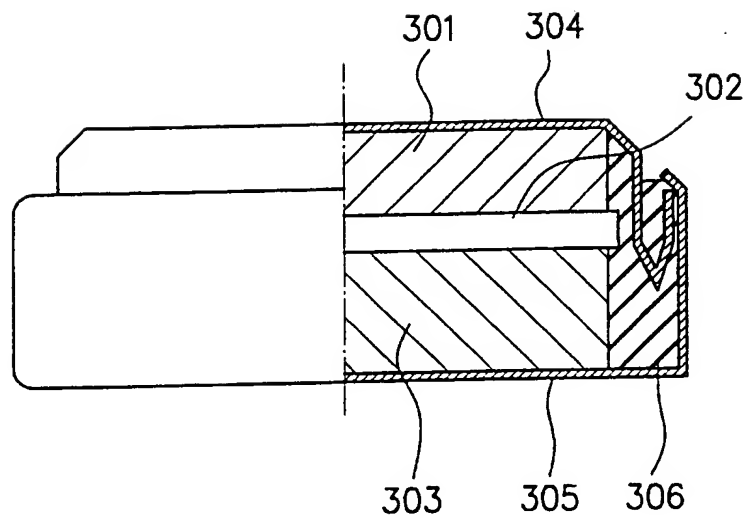
BEST AVAILABLE COPY

2



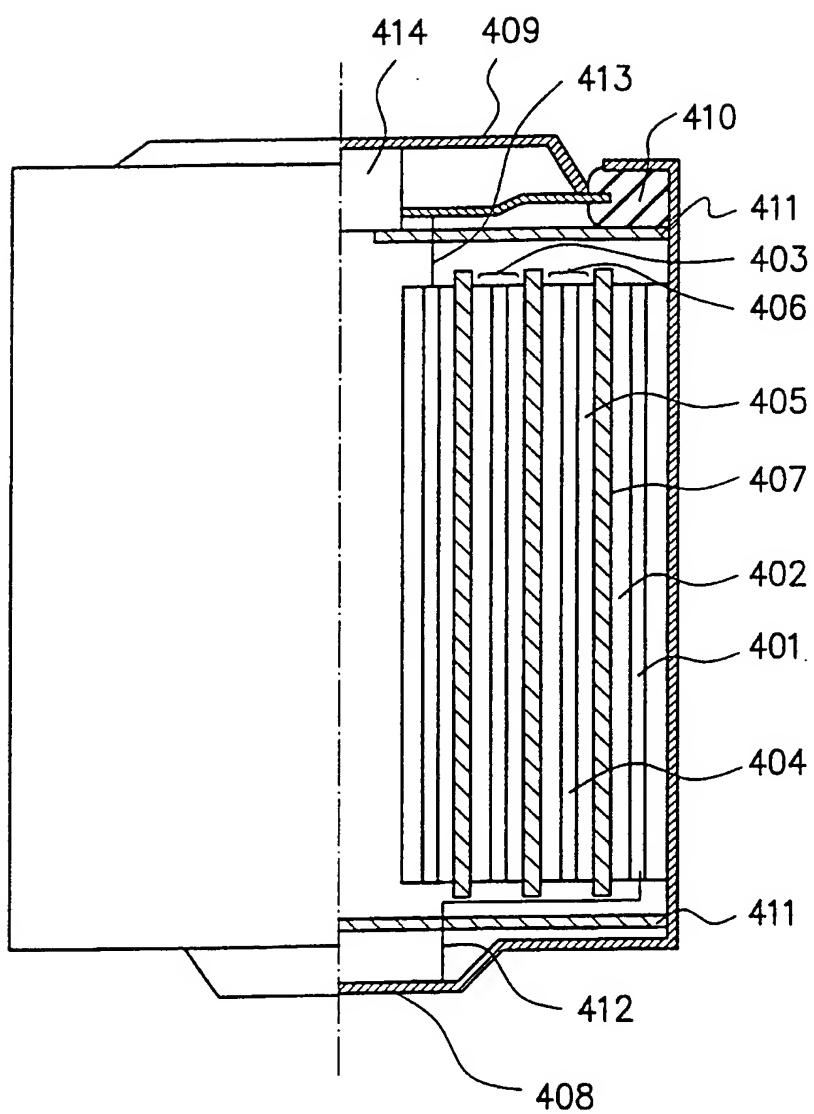
3/15

図 3



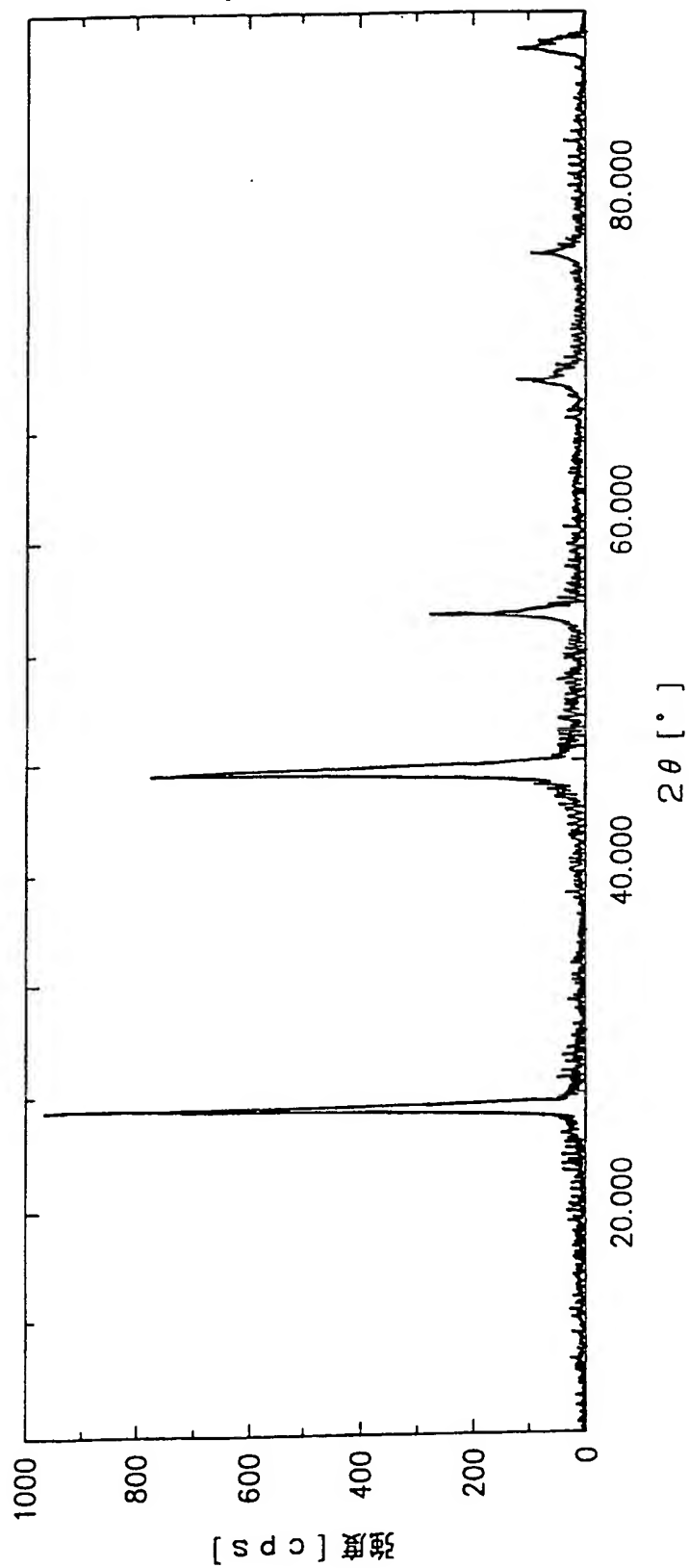
4/15

図 4



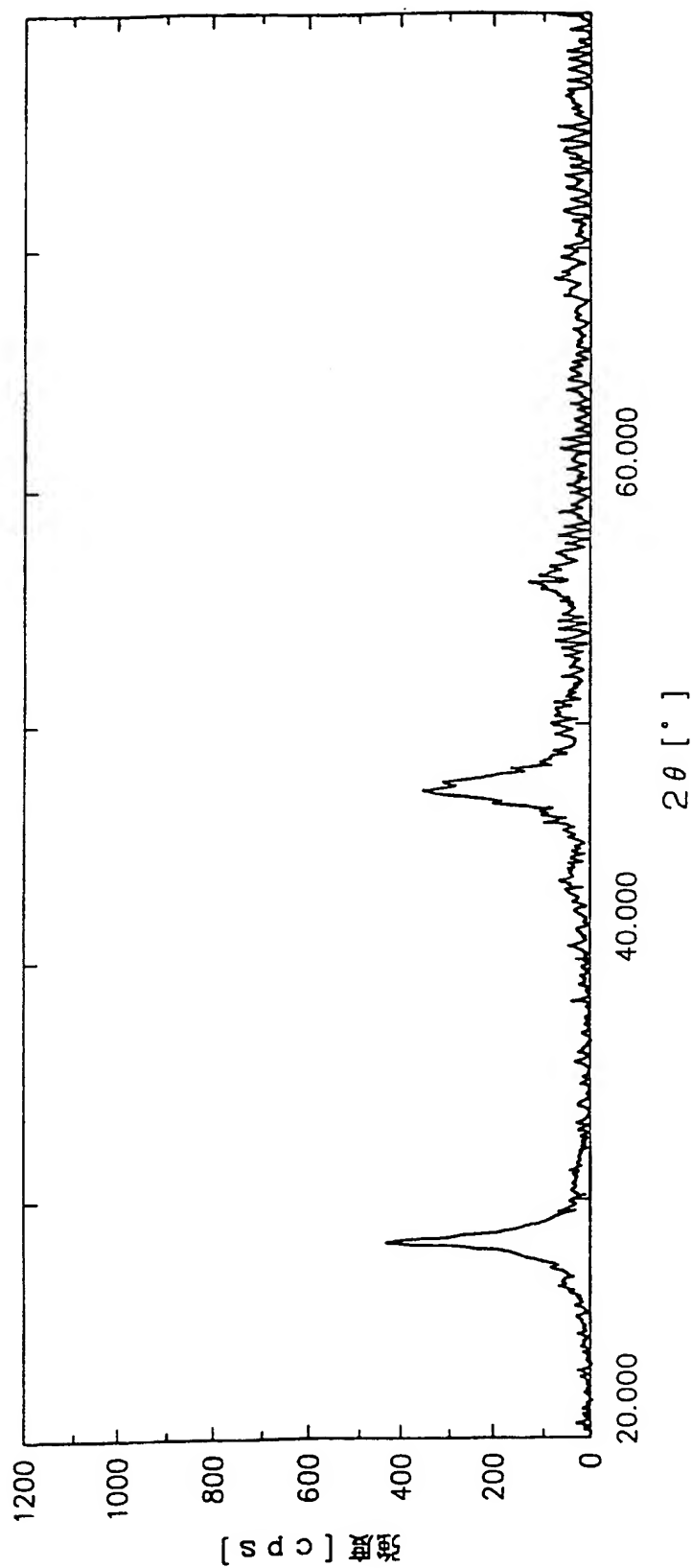
5/15

図 5



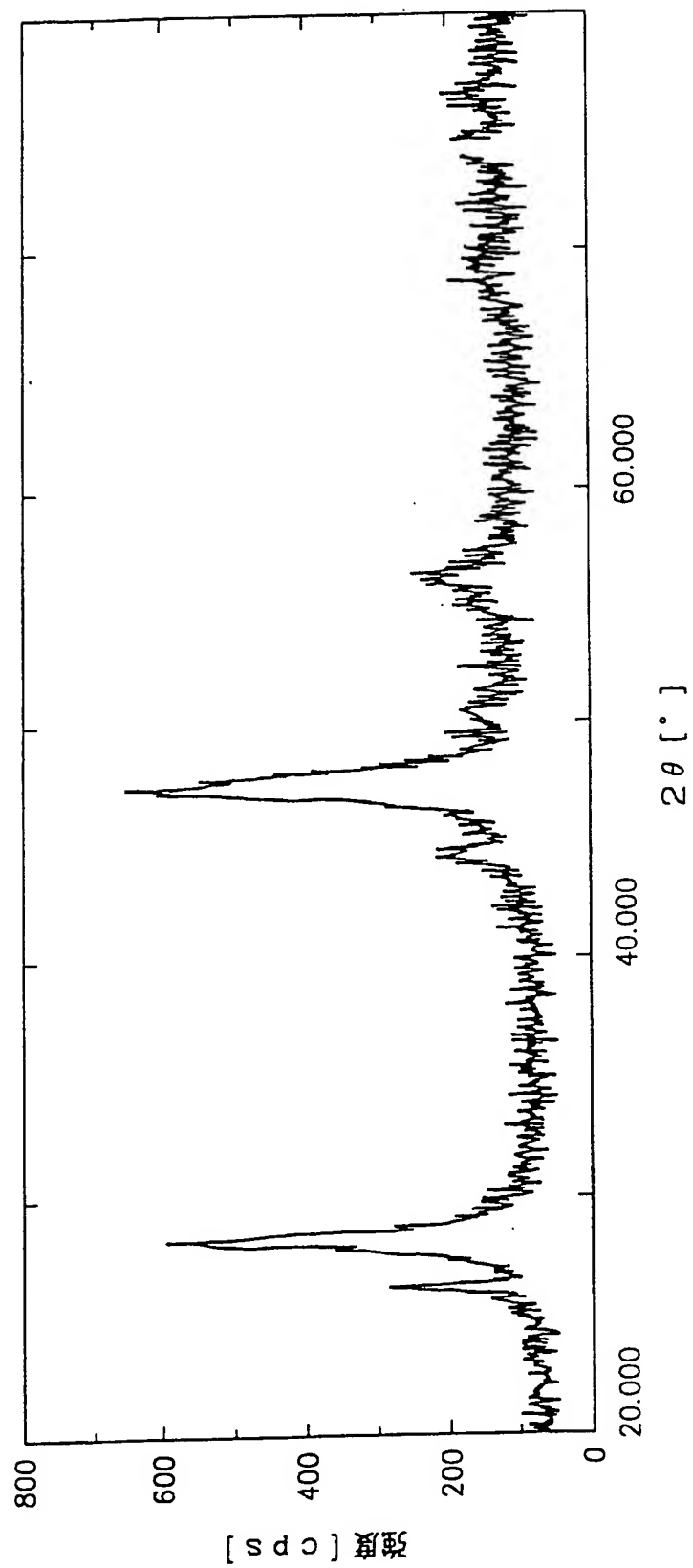
6/15

図 6



7/15

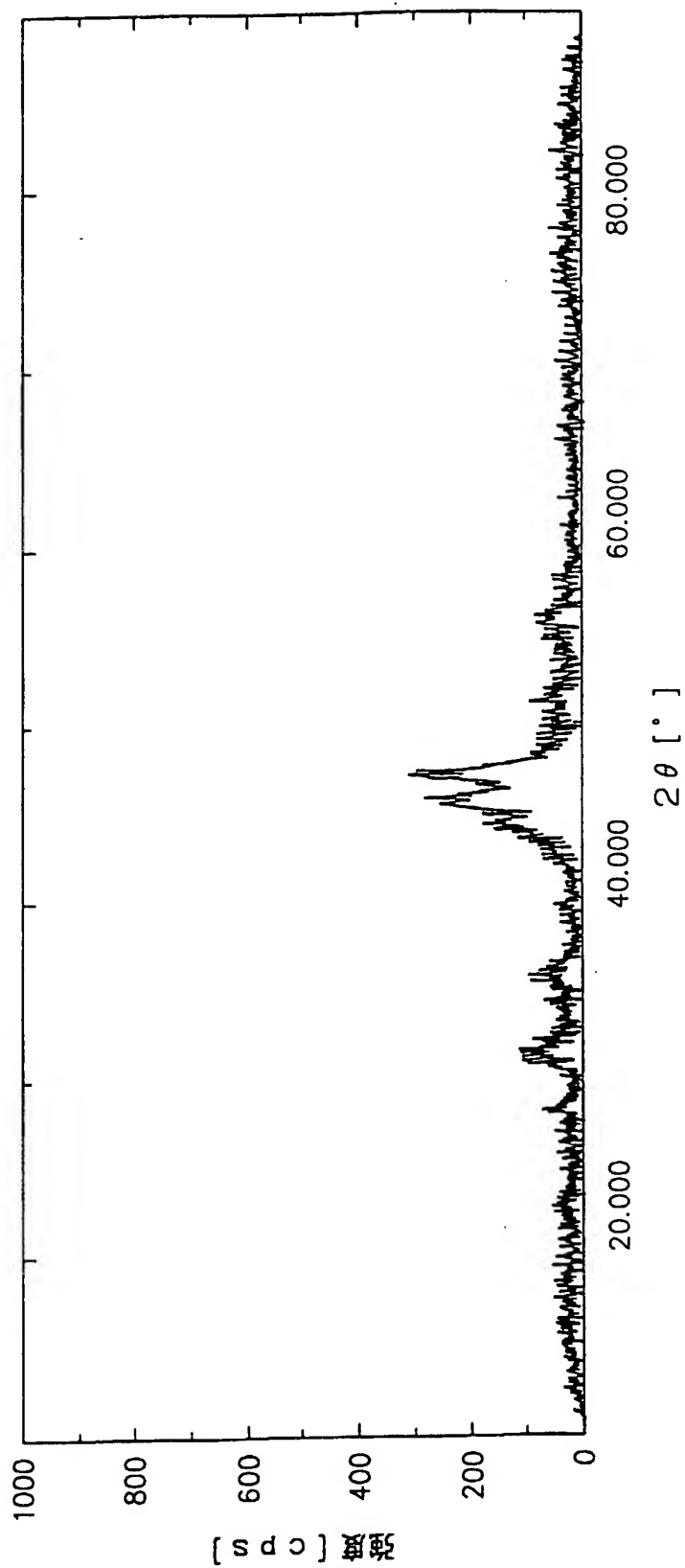
図 7





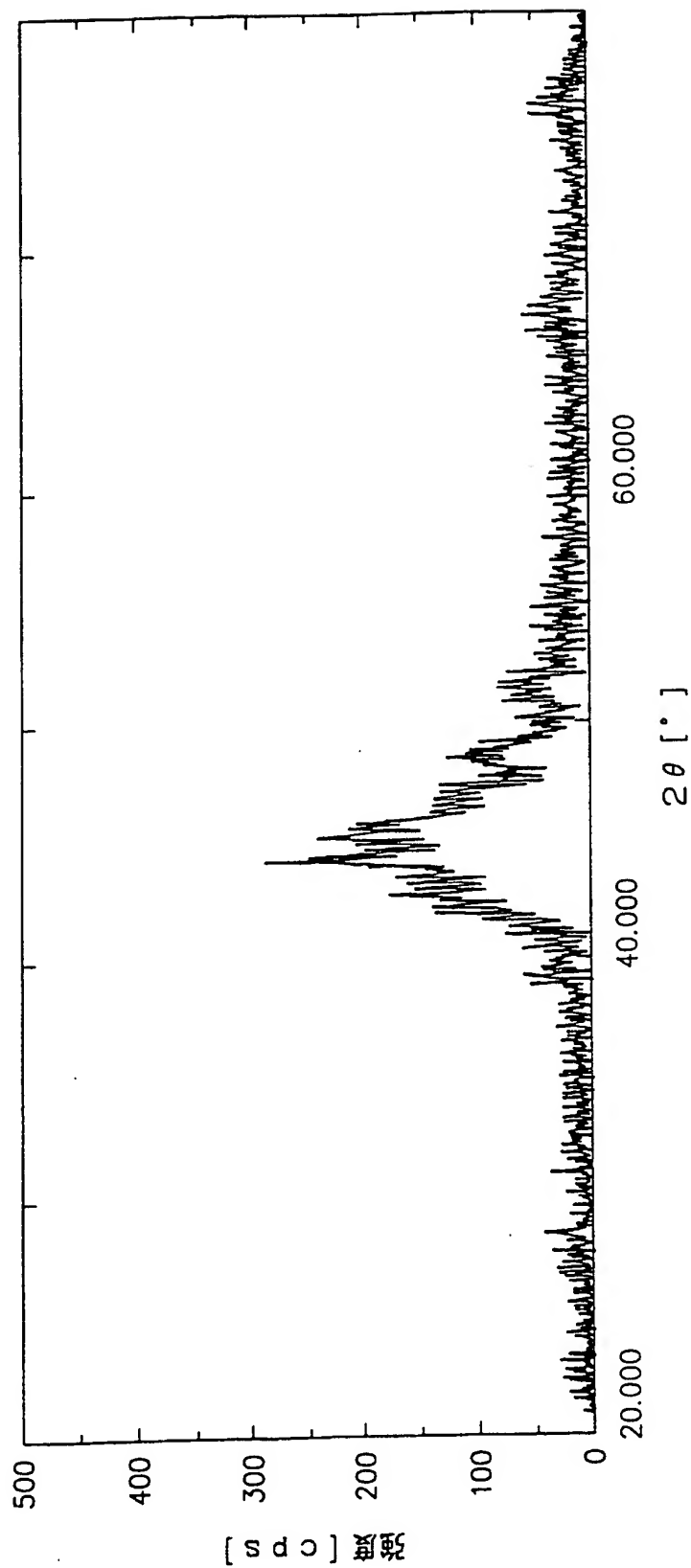
8/15

図 8



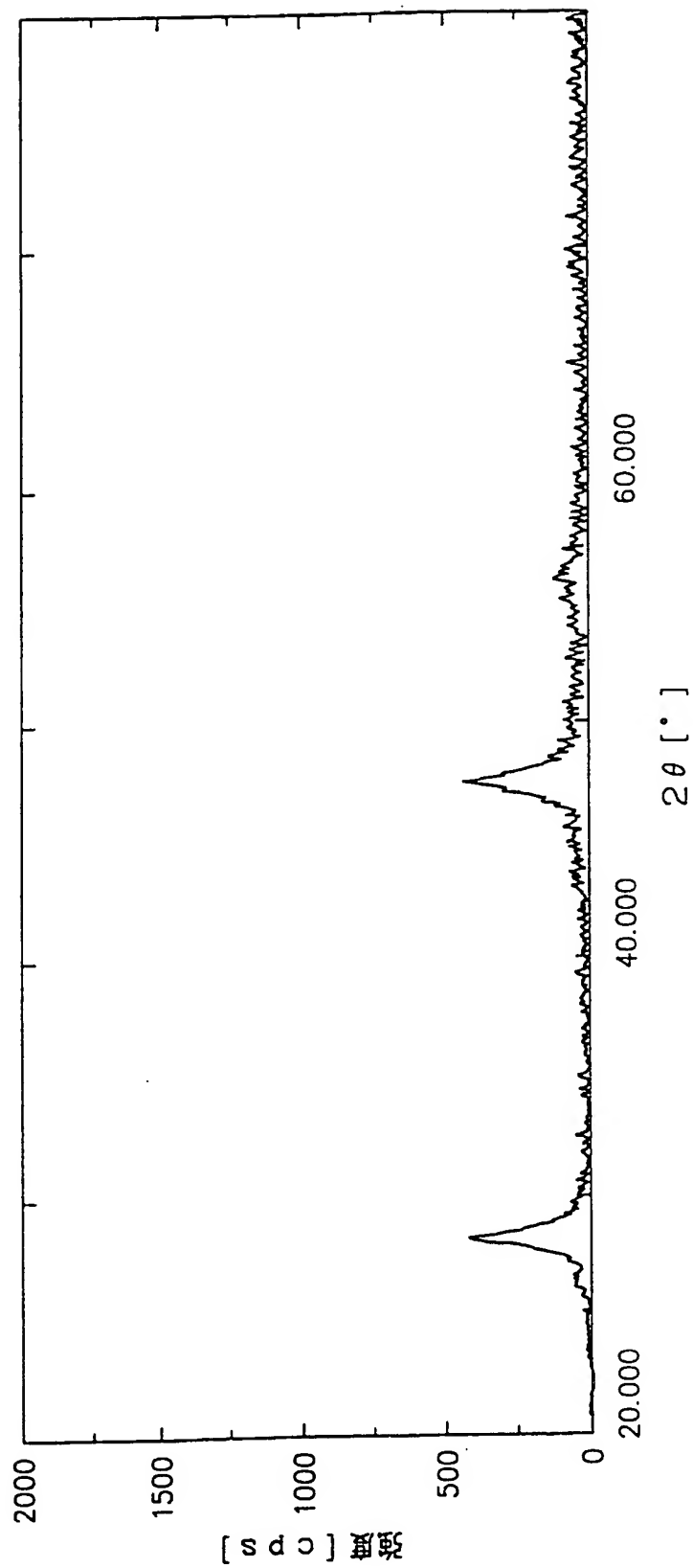
9/15

図 9



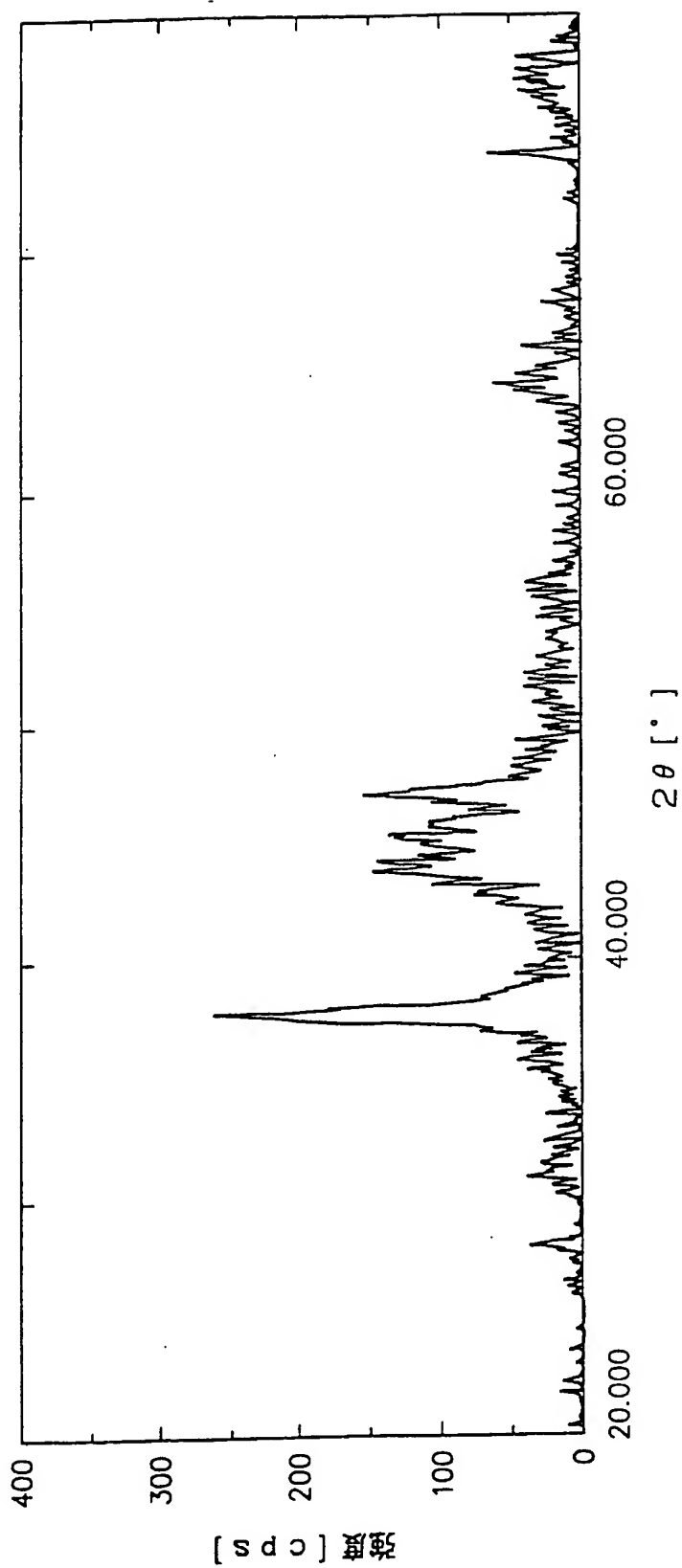
10/15

図 10



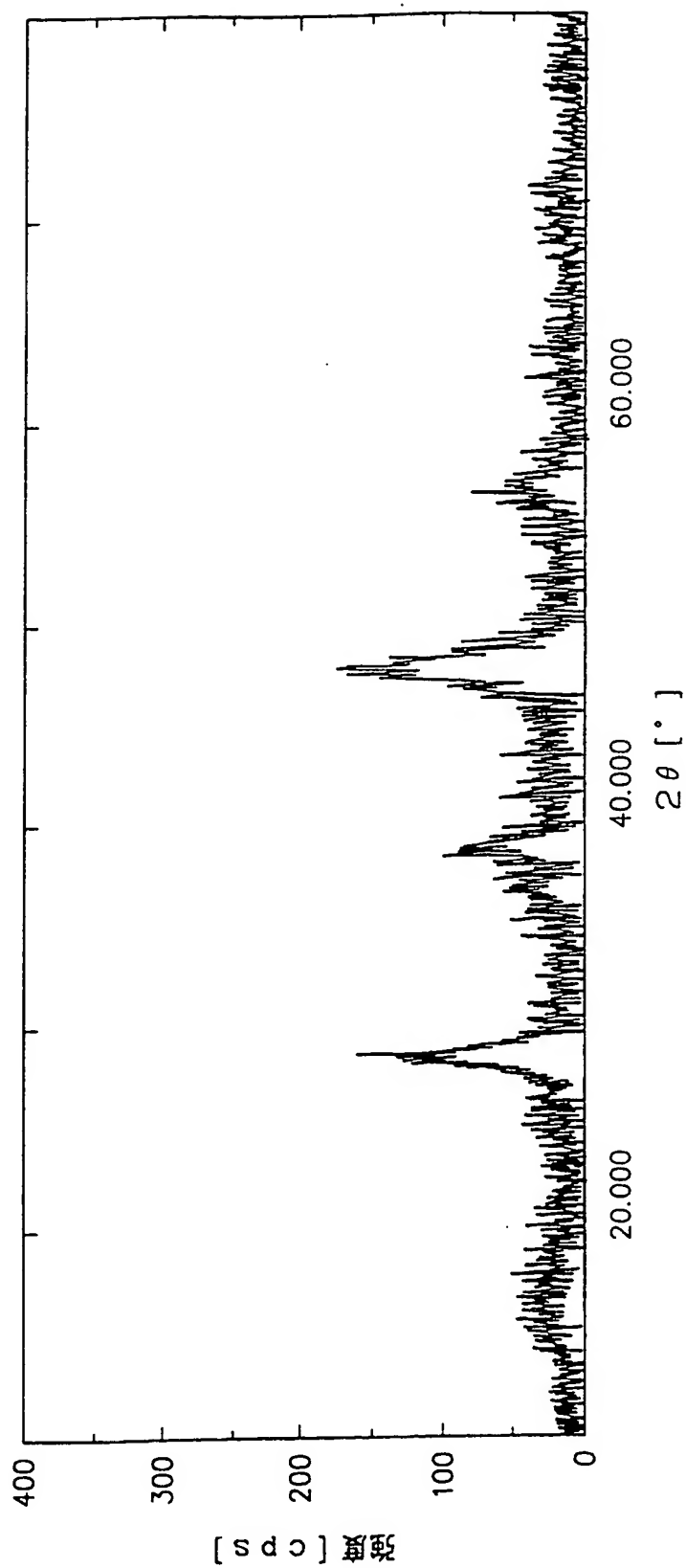
11/15

図 11



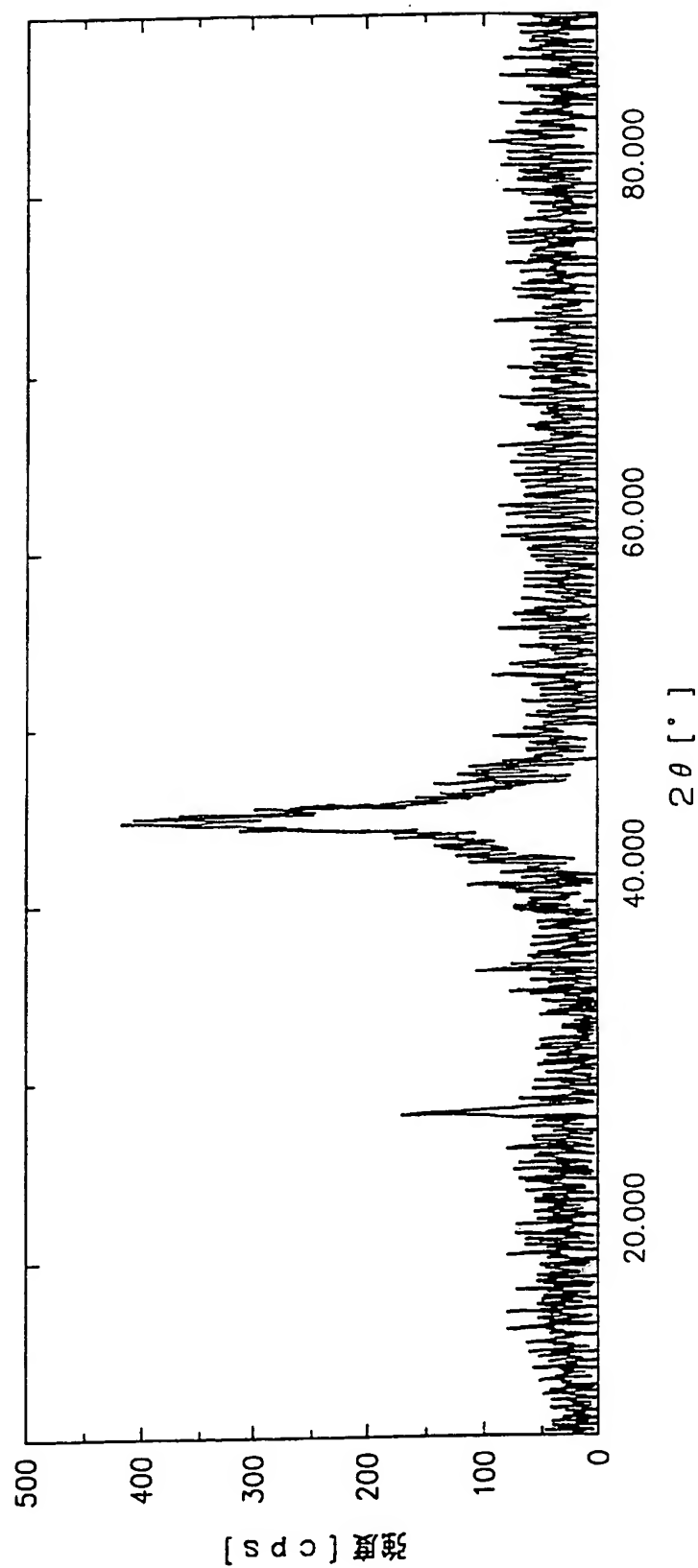
12/15

図 12



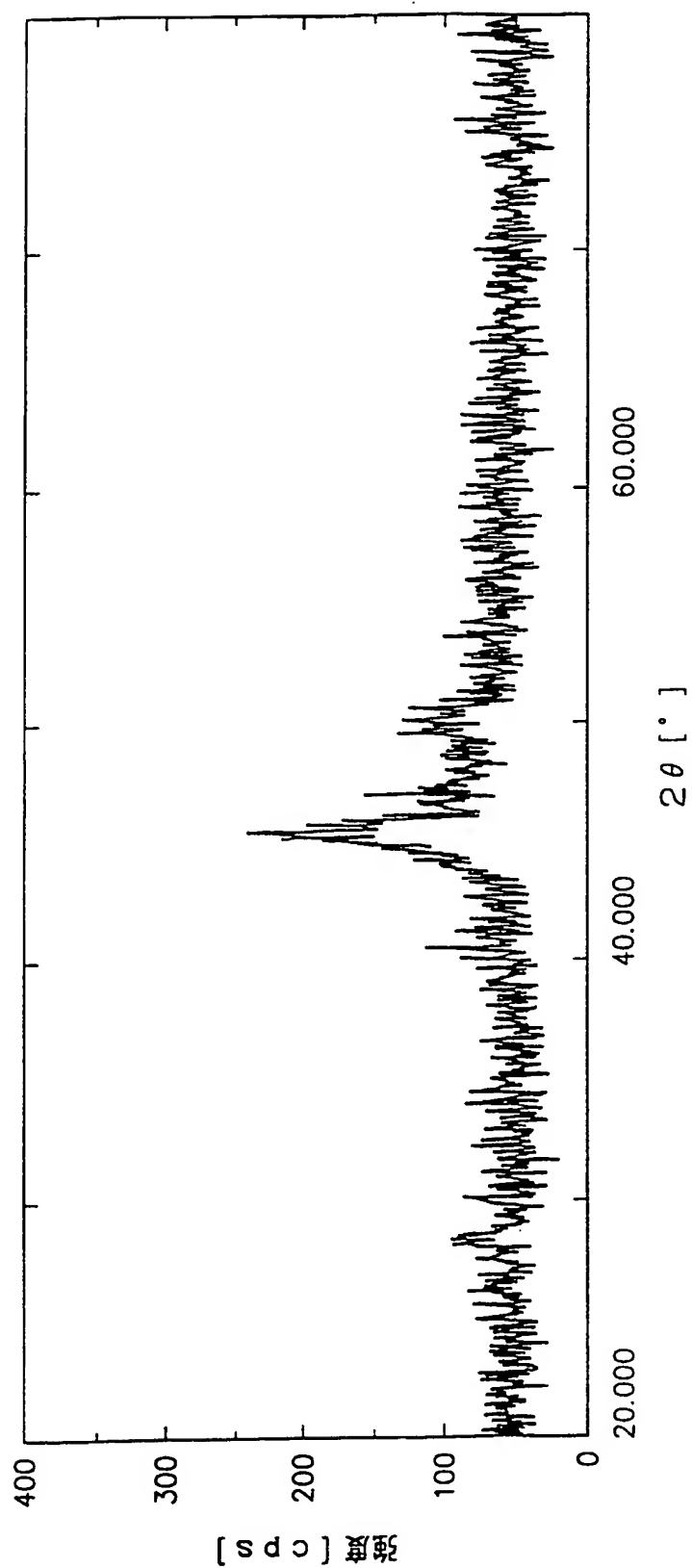
13/15

図 13



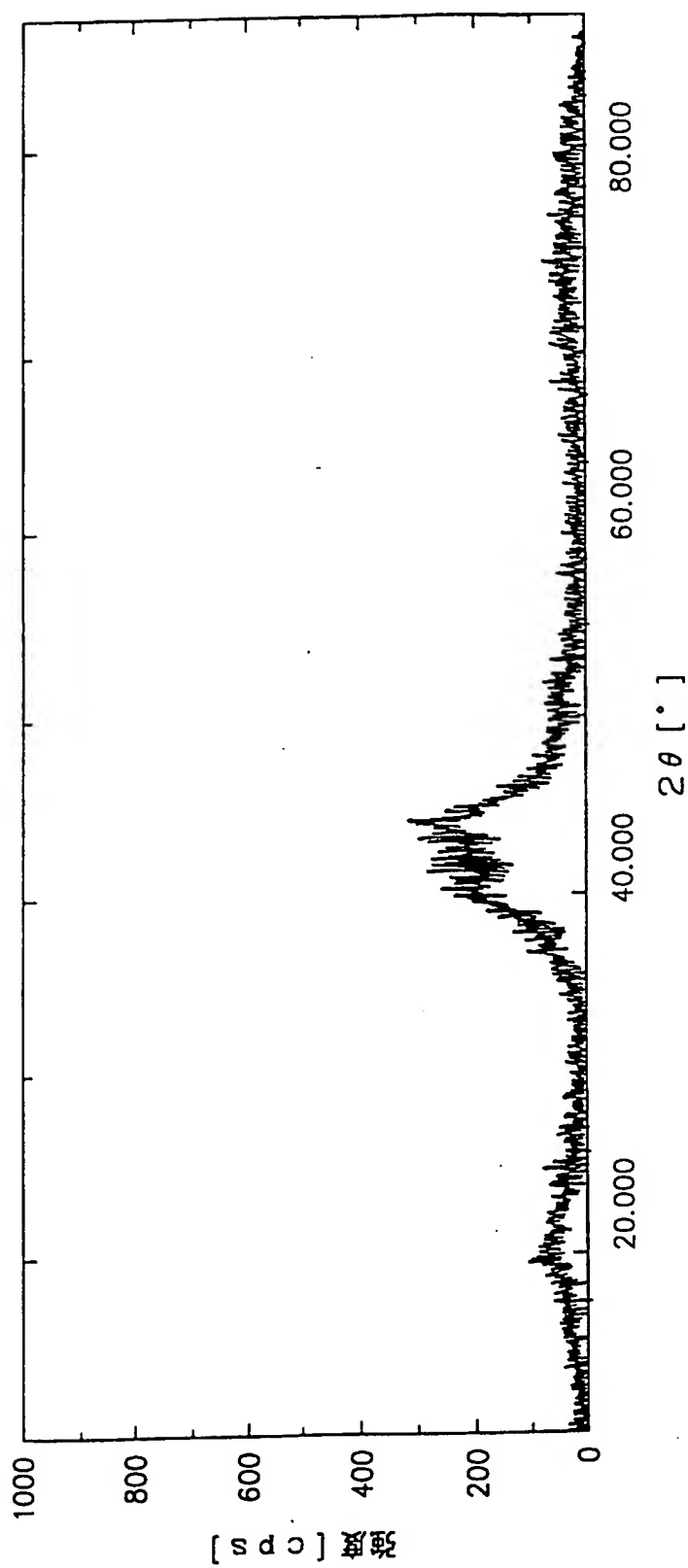
14/15

図 14



15/15

図 15





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/02, 4/38, 4/40, 4/48, 4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L [(S IC=H01M-010/40)\*(S AMORPHOUS)]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A	JP, 9-245771, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), column 6, line 39 to column 7, line 44; column 10, lines 13-16; column 14, line 38 to column 15, line 41; column 16, lines 34-45 (Family: none)	1-6, 10-14, 16-21, 24-57 7-9, 15, 22, 23
A	US, 5780181, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), column 3, lines 48-62; column 13, lines 59-67; column 16, lines 43-58; column 43, Table E-1; Fig. 1 & EP, 651450, A1 & JP, 7-249409 column 5, lines 13-17; column 9, lines 25-35; column 11, lines 31-40; page 9, Table 1	1-57
X A	WO, 96/33519, A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claim 1 & EP, 823741, A1	1 2-58

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 1999 (14.12.99)Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05093

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M4/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M4/02, 4/38, 4/40, 4/48, 4/58, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1994-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [(S IC=H01M-010/40) \* (S AMORPHOUS)]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-245771, A (富士写真フイルム株式会社), 1997 (19.09.97), 第6欄第39行-第7欄第44行, 第10欄第13-16行, 第14欄第38行-第15欄第41行及び第16欄第34-45行 (ファミリーなし)	1-6 10-14 16-21 24-57
A		7-9, 15 22, 23
A	US, 5780181, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14.7月. 1998 (14.07.98), 第3欄第48-62行, 第13欄第59-67行, 第16欄第43-58行, 第43欄表E-1及び第1図 & EP, 651450, A1 & JP, 7-2	1-57

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.12.99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之

4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	49409, 第5欄第13-17行, 第9欄第25-35行, 第1 1欄第31-40行及び第9頁第1表	1
A	WO, 96/33519, A1 (富士写真フイルム株式会社), 3 0. 6月. 1998 (30. 06. 98), 特許請求の範囲第1項 & EP, 823741, A1	2-57